





Manual de Problemas de Termodinámica

Justo Roberto Pérez Cruz

© Justo R. Pérez Cruz 2005
Diseño de la Portada: Genoveva Pérez Camacho

Distribuye: Fotocopias Campus
Domingo Pérez Batista
C/ Delgado Barreto 32
38204 La Laguna-Tenerife
Tel. 922-260-657

Gráficas Sabater S.L.
Isaac Peral 5 • Pol. Ind. La Campana
38108 Radazul • Tenerife
Tfno.: 922 623 555 • Fax: 922 620 427
www.graficassabater.com

Depósito Legal: TF 1665/2001
ISBN: 84932291-0-5



A Elisa, Irene y Carmita





En la presente obra se proponen una serie de problemas ajustados a la Termodinámica de Gibbs que suele corresponder a la segunda etapa que se imparte en los cursos de Termodinámica en las Licenciaturas de Física, Química o Ingeniería.

Se proponen un conjunto de problemas resueltos adaptados a la metodología particular de la obra. Su resolución se ha planteado de manera que permita al alumno no sólo resolver los problemas, sino comprender los conceptos utilizados así como analizar cuáles son los objetivos que se pretenden cubrir con su resolución dentro de cada tema.

Con ello se facilitan herramientas que permiten al alumno adquirir una mejor formación en la solución de cualquier problema en general, así como tener una visión más concreta de algunos sistemas y procesos particulares aplicando el formalismo general de la Termodinámica.

Los dos primeros capítulos incorporan un resumen de los conceptos teóricos básicos utilizados a lo largo de la obra, con objeto de centrar la atención en los aspectos más relevantes del desarrollo de la Termodinámica, lo cual sirve además como repaso de los mismos.

Asimismo se incluyen comentarios, anotaciones históricas o puntos de vista sobre problemas particulares que pretenden llamar la atención del lector y hacer que la lectura de la obra resulte más amentada y agradable.



Índice General

1.- Termodinámica de los sistemas cerrados.	11
2.- Termodinámica de los sistemas de composición variable.	19
3.- Variables de estado y ecuaciones de Euler y Gibbs Duhem.	41
4.- Condiciones de equilibrio y equilibrio de fases.	51
5.- Ecuación fundamental y potenciales termodinámicos.	67
6.- Sistemas magnéticos. Enfriamiento magnético.....	93
7.- Sistemas pluricomponentes	97
8.- Reacciones químicas	113
9.- Tercer principio	127
10.- Conducción del calor.....	131



Capítulo 1

Termodinámica de los sistemas cerrados

Una de las formas habituales de desarrollar la Termodinámica del Equilibrio, comúnmente expresada como Termodinámica, es seguir un esquema conceptual bastante próximo a lo que fué su desarrollo histórico, cimentado a mitad del siglo XIX en los trabajos de James Joule, William Thomson (Lord Kelvin) y Rudolf Clausius, con las aportaciones posteriores de Josiah W. Gibbs. Este esquema general, sistematizado por Max Planck a finales de dicho siglo, es lo que se conoce como Fundamentación Clausius-Kelvin de la Termodinámica del equilibrio de los sistemas cerrados.

Si bien se supone que el lector ya ha seguido en un curso teórico este desarrollo y está familiarizado con el mismo, resumiremos a continuación sus principales definiciones y resultados con el objeto de centrar las ideas que van a ser utilizadas a continuación a lo largo del presente libro.

- **Sistema Termodinámico.**

- Un **sistema termodinámico** es todo sistema macroscópico limitado por una superficie cerrada real (pared) o ficticia.

- **Contactos Termodinámicos.**

- Cuando la variación de las propiedades físico-químicas de un sistema Σ_1 puede inducir variaciones en las de otro Σ_2 se dice que ambos entran en **interacción**.
- Las interacciones entre sistemas termodinámicos reciben también el nombre de **contactos termodinámicos**.
- Un sistema Σ se dice que está **aislado**, cuando no puede existir ningún contacto entre él y su medio exterior.

- **Estados de equilibrio.**

- Se denomina **estado de un sistema** al conjunto de los valores que toman, en un instante dado, los parámetros macroscópicos que describen sus propiedades físico-químicas.
- Experimentalmente se observa que en todo sistema termodinámico existen unos estados particulares denominados **estados de equilibrio**, tales que no sólo son estables en el tiempo, sino que lo continúan siendo cuando se aísla el sistema o cualquier subsistema del mismo.

- **Ligaduras.**

- Se denominan **ligaduras** de un sistema, a las condiciones restrictivas a las que éste se encuentra sometido y que restringen a determinados intervalos o a un valor concreto los parámetros que lo describen.

- **Procesos Termodinámicos.**

- Un **proceso termodinámico** es el paso del sistema desde un estado de equilibrio hasta otro estado también de equilibrio.
- Un **proceso espontáneo** es el proceso inducido en el sistema por la eliminación de una o varias ligaduras internas.
- Un proceso en el que las variables del sistema cambian en una cantidad infinitesimal se denomina **proceso infinitesimal**.
- Se denomina sucesión de procesos infinitesimales a un proceso finito que tiene lugar mediante sucesivas etapas infinitesimales.
- Un proceso se dice que es **cíclico**, cuando el estado final coincide con el inicial.

- **Trabajo Termodinámico.**

- Se denomina trabajo realizado sobre un sistema termodinámico o **trabajo termodinámico**, en un proceso dado, al trabajo realizado por las fuerzas que el medio exterior ejerce sobre el sistema.
- El análisis de los distintos sistemas termodinámicos ha permitido constatar la existencia, para cada sistema Σ , de un conjunto de variables termodinámicas extensivas $\{X_i\}_{i=1}^n$, denominadas **coordenadas de trabajo**, y un conjunto de variables intensivas $\{Y_i\}_{i=1}^n$, denominadas **variables conjugadas** tales que la variación dX_i de cada una de las variables extensivas en un proceso infinitesimal cualquiera, implica la realización de un trabajo sobre Σ , dado por

$$\delta W = \sum_{i=1}^n Y_i dX_i \quad (1.1)$$

- **Trabajo disipativo** W_{dis} es el trabajo realizado sobre el sistema no asociado a la variación de las coordenadas de trabajo.

- En un proceso infinitesimal en general se tiene

$$\delta W = \sum_{i=1}^n Y_i dX_i + \delta W_{dis} \quad (1.2)$$

- **Proceso cuasiestático.**

- Se denomina proceso infinitesimal cuasiestático a un proceso infinitesimal en el que no se realiza trabajo disipativo, y **proceso cuasiestático** a toda sucesión de procesos infinitesimales cuasiestáticos.

- **Postulado de las variables de estado.**

- Se denominan **variables de estado** de un sistema a un conjunto cualquiera de variables independientes que permite especificar completamente sus estados de equilibrio.
- *Se constata empíricamente, que los estados de equilibrio de un sistema homogéneo cerrado con n coordenadas de trabajo, quedan completamente especificados por $n + 1$ variables independientes: $a_1, a_2, \dots, a_{n+1}$.*

- **Fuente de trabajo.**

- Un sistema se dice que es una **fuentes de trabajo** para otro, respecto a una determinada coordenada de trabajo, cuando en todo contacto mecánico entre ambos relativo a dicha coordenada, la correspondiente variable conjugada de la fuente permanece constante.
- Por lo tanto, en todos los estados de equilibrio mecánico entre un sistema Σ y una fuente de trabajo Σ_{Y_i} , la variable Y_i conjugada de X_i satisficará la condición

$$Y_i = Y_i^{(F)} \quad (1.3)$$

donde $Y_i^{(F)}$ es el correspondiente valor de la variable conjugada para la fuente.

- **Contacto térmico.**

- Se dice que dos sistemas están en **contacto material** cuando pueden intercambiar materia entre si.
- Se dice que dos sistemas están en **contacto mecánico** cuando pueden realizar trabajo entre ellos.
- Se constata experimentalmente, que aún cuando un sistema Σ esté sometido a ligaduras que impiden los contactos material y mecánico con el medio exterior es todavía posible inducir, desde el exterior, procesos en él.
- Las interacciones de este tipo reciben el nombre de interacciones o **contactos térmicos**.

- **Pared adiabática.**

- Se constata experimentalmente la existencia de unas paredes impermeables que impiden el contacto térmico, denominadas **paredes adiabáticas**.
- Todo proceso que tiene lugar en un sistema rodeado de una pared adiabática se denomina **proceso adiabático**.

- **Equilibrio térmico.**

- Se observa que al poner en contacto dos sistemas aislados Σ_1 y Σ_2 mediante la eliminación de determinadas ligaduras, permaneciendo el sistema total $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$ aislado, los sistemas Σ_α , $\alpha = 1, 2$ abandonan su estado inicial para alcanzar cada uno de ellos un nuevo estado de equilibrio, diciéndose entonces que ambos sistemas están en **equilibrio mutuo**.
- Se dice, asimismo que estos estados finales son estados de equilibrio mutuo respecto de los contactos existentes entre Σ_1 y Σ_2 .
- En particular, dos sistemas están en **equilibrio térmico** cuando se encuentran en equilibrio mutuo respecto del contacto térmico.

- **Principio cero.**

- *Dos sistemas cualesquiera en equilibrio térmico con un tercero se encuentran a su vez en equilibrio térmico entre si.*

- **Isotermas.**

- Se denomina **isoterma** al conjunto de estados de un sistema en equilibrio térmico con uno dado
- Los estados de una isoterma constituyen una curva del espacio termodinámico del sistema.
- Se denominan **isotermas correspondientes** de dos sistemas a las curvas en las que se sitúan los estados de equilibrio térmico de uno y otro sistema.

- **Temperatura empírica.**

- El principio cero permite definir en cada sistema termodinámico una función de estado $\theta(a_1, \dots, a_{n+1})$ que se denomina **temperatura empírica**, la cual permanece constante en una isoterma

$$\theta(a_1, \dots, a_{n+1}) = \theta_o \quad (1.4)$$

- Definir una **escala de temperaturas** es adoptar un convenio en el que la temperatura empírica adopte el mismo valor numérico en las isotermas correspondientes de los distintos sistemas.

- **Primer principio.**

- A lo largo del desarrollo de la Termodinámica se ha aceptado que ésta puede cimentarse a partir de la aceptación sin demostración de unos principios o leyes generales enunciando evidencias no contradichas por la naturaleza. Estos principios establecidos por Clausius han sufrido algunas variantes o matizaciones con objeto de aportar un mayor grado de rigurosidad al esquema conceptual. Así pues el enunciado que aquí presentamos para el primer principio es planteado por Born y Caratheodory en los primeros años del siglo XX.
- Enunciado:
 - * a) *Dados dos estados de equilibrio cualesquiera B_1 y B_2 de un sistema cerrado, siempre es posible alcanzar mediante un proceso adiabático, bien el estado B_2 a partir del B_1 o bien el B_1 a partir del B_2 .*
 - * b) *El trabajo realizado sobre el sistema en un proceso adiabático sólo depende de los estados inicial y final.*

- **Energía interna.**

- A partir de este enunciado del primer principio, se introduce el concepto de **energía interna** U , definida como una variable termodinámica tal que la diferencia de energía interna entre dos estados B_1 y B_2 del sistema es

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= W_{12}^{ad} \\ (o \ U_2 - U_1 &= -W_{21}^{ad}) \end{aligned} \quad (1.5)$$

donde W_{12}^{ad} (o W_{21}^{ad}) representa el trabajo realizado sobre el sistema en cualquier proceso adiabático que lo lleve del estado B_1 al B_2 (o del B_2 al B_1).

- Con esta definición, la energía interna es una función potencial para el trabajo realizado sobre un sistema en un proceso adiabático.

- **Calor.**

- Una vez definida la energía interna, se introduce el concepto de **calor absorbido** Q_{12}^c por el sistema, en un proceso c del estado B_1 al B_2 , como

$$Q_{12}^c = U_2 - U_1 - W_{12}^c \quad (1.6)$$

siendo W_{12}^c el trabajo realizado sobre el sistema en dicho proceso y $U_2 - U_1$ la correspondiente variación de la energía interna.

- Según la definición de calor absorbido por el sistema, en un proceso adiabático el calor absorbido es nulo.
- En un proceso infinitesimal

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.7)$$

- **Fuente de calor.**

- Un sistema Σ_{T_0} es una **fente de calor** para otro sistema Σ , cuando en las interacciones térmicas entre Σ y Σ_{T_0} la temperatura de Σ_{T_0} permanece constante.
- De este modo en los estados de equilibrio mutuo entre Σ_{T_0} y Σ la temperatura de este último será siempre igual a T_0 .

- **Proceso reversible.**

- Se dice que un sistema cerrado Σ experimenta un **proceso reversible** si, una vez finalizado el proceso, es posible devolver a Σ a su estado inicial de forma que los alrededores Σ_{al} recuperen asimismo su estado inicial. Es decir, si es posible completar un proceso cíclico en Σ de manera que también los alrededores, y por tanto el sistema total $\Sigma + \Sigma_{al}$, experimenten un proceso cíclico. Cuando esto no es posible se dice que se trata de un proceso irreversible.

- **Motor térmico y máquina frigorífica.**

- Se concibe un **motor térmico** como un sistema de evolución cíclica cuyo objetivo es realizar trabajo sobre los alrededores a costa de absorber una cierta cantidad de calor.
- Se define el **rendimiento** η de un motor térmico que absorbe un calor Q_2 de una fuente Σ_{T_2} a temperatura T_2 , cede un calor Q'_1 a una fuente Σ_{T_1} a temperatura T_1 , con $T_2 > T_1$, y realiza sobre los alrededores Σ_{al} un trabajo W' , como el cociente entre el trabajo producido y el calor absorbido

$$\eta = \frac{W'}{Q_2} \quad (1.8)$$

- Se denomina **máquina frigorífica** a un sistema de evolución cíclica cuyo objetivo es extraer calor de un sistema más frío que sus alrededores a costa de recibir una cierta cantidad de trabajo.
- Se define la **eficiencia** ϵ de una máquina frigorífica que absorbe en cada ciclo un calor Q_1 de una fuente fría a temperatura T_1 y cede un calor Q'_2 a una fuente caliente a temperatura T_2 , $T_2 > T_1$, recibiendo un trabajo W , como el cociente entre el calor que absorbe de la fuente fría y el trabajo realizado sobre la máquina

$$\epsilon = \frac{Q_1}{W} \quad (1.9)$$

- **Segundo principio.**

- Se proponen dos enunciados equivalentes:

- * Enunciado de Clausius

- *No existe ningún sistema termodinámico cuyo único efecto al evolucionar cíclicamente sea extraer calor de un sistema y cederlo a otro que se encuentra a mayor temperatura que el anterior.*

- * Enunciado de Kelvin Planck

- *No existe ningún sistema termodinámico cuyo único efecto, al evolucionar cíclicamente, sea extraer calor de un determinado sistema y realizar la misma cantidad de trabajo.*

- **Teorema de Carnot**

A partir del segundo principio se demuestra el **Teorema de Carnot**, que junto con el correspondiente corolario permite establecer que:

- *El rendimiento de un motor térmico reversible que interacciona con sólo dos fuentes de calor es independiente de la naturaleza del sistema que actúa como motor y sólo depende de la temperatura de ambas fuentes, siendo este rendimiento mayor que el de cualquier otro motor que opere irreversiblemente entre ambas fuentes de calor.*

- **Temperatura termodinámica.**

- El teorema de Carnot permite introducir la **Temperatura Termodinámica** como

$$T = T_s \frac{Q}{Q'_s} \quad (1.10)$$

donde Q y Q'_s son, respectivamente, los calores absorbido y cedido, por el sistema que recorre un ciclo de Carnot, de una fuente de calor Σ_T a la temperatura T y una fuente de calor de referencia Σ_{T_s} a la temperatura T_s , cuyo valor se fija por convenio.

- **Teorema de Clausius.**

- Del segundo principio se sigue, asimismo, el **Teorema de Clausius**:
- *Cuando un sistema cerrado experimenta un proceso cíclico en el que entra en contacto con un conjunto de fuentes de calor a las temperaturas termodinámicas T_i , la suma algebraica de los cocientes entre los calores absorbidos de cada fuente y las temperaturas de las mismas es menor o igual que cero, verificándose la igualdad si y sólo si el proceso es reversible.*

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (1.11)$$

• **Entropía.**

- El teorema de Clausius permite introducir la entropía de un sistema, definida como una variable tal que la diferencia de **entropía** entre dos estados del sistema B_1 y B_2 es

$$S_2 - S_1 = \int_{B_1}^{B_2} \frac{\delta Q}{T} \quad (1.12)$$

siendo c un proceso reversible cualquiera entre los estados B_1 y B_2 , δQ el calor absorbido por el sistema en cada etapa infinitesimal del mismo y T su temperatura en esa etapa.

- En un proceso reversible infinitesimal

$$\delta Q = TdS \quad (1.13)$$

- La definición de la entropía permite establecer que:

- * a) La variación de entropía en un proceso adiabático reversible de B_1 a B_2 es cero.

$$S_2 = S_1 \quad (1.14)$$

- * b) La variación de entropía en un proceso adiabático irreversible de B_1 a B_2 es positiva.

$$S_2 > S_1 \quad (1.15)$$

• **Principio de entropía máxima.**

- Se constata experimentalmente que los estados de equilibrio de un sistema aislado están determinados por el principio de entropía máxima:
- *Un estado de equilibrio de un sistema aislado es un estado de máxima entropía entre todos los posibles estados compatibles con las ligaduras del sistema que tengan su misma energía interna.*

Este principio puede enunciarse de forma equivalente como un principio de energía interna mínima.

• **Principio de energía interna mínima.**

- *Un estado de equilibrio de un sistema termodinámico aislado es un estado de mínima energía interna respecto de todos los estados compatibles con las ligaduras del sistema y que tengan su misma entropía.*

Capítulo 2

Termodinámica de los sistemas de composición variable.

- Variables de estado de un sistema abierto.

- Es posible definir variaciones de **energía interna** y de **entropía** para un sistema que intercambia materia con los alrededores (**sistema abierto**) aunque los conceptos de calor y trabajo no estén perfectamente definidos en este caso
- *Los estados de equilibrio de un sistema homogéneo de composición variable (bien sea por ser abierto o porque en el mismo puede tener lugar una reacción química) están unívocamente determinados por los valores de su energía interna, coordenadas de trabajo, y número de moles de las especies químicas presentes en el sistema.* El mismo resultado puede aplicarse tomando la entropía en lugar de la energía interna.
- En el caso de que tenga lugar una reacción química, los números de moles de las especies químicas no son variables independientes. Sus variaciones están sujetas a unas proporciones determinadas por los coeficientes estequiométricos ν_j de cada especie química y pueden expresarse en términos de las variaciones de una única magnitud, el **grado de avance** ξ

$$dN_j = \nu_j d\xi \quad (2.1)$$

- *La entropía de un sistema heterogéneo es la suma de las entropías de cada uno de los subsistemas que lo componen.* La misma propiedad se verifica para la energía interna.
- Para un sistema heterogéneo es posible definir un conjunto de variables independientes que definen su estado. Estas variables pueden elegirse entre las variables que definen cada uno de los subsistemas homogéneos, con las

relaciones que establecen las condiciones de ligadura a que están sometidos cada uno de los subsistemas.

- **Expresión diferencial de la energía interna de un sistema homogéneo abierto. Potencial químico.**

- La expresión

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_c dN_c \quad (2.2)$$

expresa la variación infinitesimal de la energía interna en términos de las variaciones infinitesimales de entropía, volumen (o coordenadas de trabajo) y número de moles de las especies químicas constituyentes del sistema. La variable

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{SV} \quad (2.3)$$

que representa la variación relativa de la energía interna frente al número de moles de la sustancia j -ésima es una magnitud intensiva que se denomina **potencial químico** de dicho componente.

- **Ecuaciones de Euler y de Gibbs-Duhem.**

- La energía interna es una magnitud extensiva y por tanto es una **función homogénea** de primer orden con respecto a las variables extensivas independientes del sistema $S, V, \{N_j\}$. Por tanto verifica la **relación de Euler** para las funciones homogéneas

$$U = TS - PV + \sum_{j=1}^c \mu_j dN_j \quad (2.4)$$

- La relación de Euler establece que existe una relación entre las variaciones infinitesimales de las magnitudes extensivas denominada **ecuación de Gibbs Duhem**

$$-SdT + VdP - Nd\mu = 0 \quad (2.5)$$

- **Condiciones de equilibrio**

- El principio de entropía máxima permite establecer condiciones de equilibrio entre los subsistemas de un sistema heterogéneo. Asimismo permite establecer una condición de equilibrio para un sistema en el que puede tener lugar una reacción química.
 - * En el caso de **dos fases en equilibrio** (sistemas separados por paredes diatermas y permeables), estas condiciones son
 - Igualdad de temperaturas
 - Igualdad de presiones
 - Igualdad de potenciales químicos en ambas fases para todos los componentes.

- * En el caso de **equilibrio osmótico** (sistemas separados por paredes diatermas y semipermeables)
 - Igualdad de temperaturas
 - Igualdad de potenciales químicos para las sustancias capaces de atravesar la membrana
- * En el caso de un sistema en el que pueda tener lugar una reacción química (**equilibrio químico**)
 - La suma de los potenciales químicos ponderada por los coeficientes estequiométricos (con su signo correspondiente) debe ser igual a cero.

• **Regla de las fases.**

- Para un sistema con c componentes en el que coexisten f fases el número máximo de variables intensivas que pueden ser variadas independientemente (grados de libertad) es

$$l = c + 2 - f \quad (2.6)$$

- El número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio para un sistema con c componentes es

$$f \leq c + 2 \quad (2.7)$$

• **Ecuación de Clausius-Clapeyron.**

- Para una sustancia pura la condición de equilibrio entre fases permite establecer que
 - * El equilibrio de fases tiene lugar a una sólo presión para cada temperatura (o viceversa)
 - * La variación de presión y temperatura manteniendo el equilibrio de fases está ligada por la ecuación (**Ecuación de Clausius-Clapeyron**)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}} \quad (2.8)$$

donde $s^{(1)}, s^{(2)}$ son las entropías molares y $v^{(1)}, v^{(2)}$ los volúmenes molares de las respectivas fases.

• **Calor latente.**

- Se define **calor latente** como el calor absorbido cuando un mol de sustancia pasa reversiblemente de una fase (1) a otra (2). Este calor latente está dado por

$$l_{12} = T \left(s^{(2)} - s^{(1)} \right) \quad (2.9)$$

- **Punto triple**

- Para una sustancia pura en un diagrama P-T, la coexistencia entre dos fases está representada por una curva, y la coexistencia de tres fases por un punto, denominado **punto triple**.

- **Punto crítico. Ley de los estados correspondientes.**

- La curva de equilibrio líquido vapor termina en un punto de temperatura T_c y presión P_c característica de cada sustancia denominado **punto crítico** por encima del cual (es decir a $T > T_c$ o $P > P_c$) no es posible observar la transición de líquido a vapor, sino que un aumento de temperatura o presión implica una variación continua de las características físicas del fluido.
- Muchas propiedades de los fluidos toman valores similares cuando sus variables se normalizan relativas a los valores en el punto crítico. Estas variables se denominan coordenadas reducidas y a esta circunstancia **ley de los estados correspondientes**.

- **Ecuación fundamental.**

- Cualquier propiedad termodinámica puede ser expresada como una relación entre las $2c+5$ variables (en general $2n+2c+3$ si el sistema tiene n coordenadas de trabajo) $U, S, V, N_1, \dots, N_c, T, P, \mu_1, \dots, \mu_c$ o expresiones que puedan ser derivadas de las mismas. De estas variables $c+2$ son independientes, por lo que existe un máximo de $2c+3$ relaciones independientes entre ellas.

- De la ecuación

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_c) \quad (2.10)$$

se pueden deducir el conjunto máximo de $c+3$ relaciones independientes por lo que de la misma pueden deducirse todas las propiedades termodinámicas del sistema, y por lo tanto se le denomina **ecuación fundamental**. (Ecuación fundamental en la representación de la energía o energética)

- La ecuación

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_c) \quad (2.11)$$

es equivalente a la anterior y por tanto también es una ecuación fundamental. (Ecuación fundamental en la representación de la entropía o entrópica)

- Si introducimos la variable $F = U - TS$ (**Energía libre o función de Helmholtz**) y consideramos la relación $F = F(T, V, N_1, \dots, N_c)$, o bien la variable $G = U - TS + PV$ (**Energía libre o función de Gibbs**) y consideremos la relación $G = G(T, P, N_1, \dots, N_c)$, ambas relaciones tienen también el carácter de ecuación fundamental del sistema. Asimismo la variable $H = U + PV$ (**Entalpía**) cuando se considera $H = H(S, P, N_1, \dots, N_c)$ es también una ecuación fundamental.
- Cualquier **transformada de Legendre** de la ecuación fundamental energética o entrópica expresada en términos de sus variables canónicas o naturales es asimismo una ecuación fundamental.

• **Potenciales termodinámicos**

- La **función de Helmholtz** cuya expresión diferencial se escribe como

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^c \mu_j dN_j \quad (2.12)$$

es un potencial para el trabajo que es posible extraer de un sistema en un proceso reversible isotérmico. Este es el máximo trabajo que puede extraerse del sistema en condiciones isotérmicas.

- La **entalpía**, cuya expresión diferencial se escribe como

$$dH = TdS + VdP + \sum_{j=1}^c \mu_j dN_j \quad (2.13)$$

es un potencial para el calor absorbido por un sistema cerrado en un proceso reversible isobárico.

- La **función de Gibbs** cuya expresión diferencial está dada por

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^c \mu_j dN_j \quad (2.14)$$

es un potencial para el trabajo químico realizado sobre un sistema cerrado en un proceso reversible a temperatura y presión constante.

• **Relaciones de Maxwell.**

- La aplicación del teorema de Schwartz de igualdad de las derivadas segundas cruzadas de una función diferenciable a los potenciales termodinámicos conduce a un conjunto de relaciones de gran utilidad entre las derivadas de las variables termodinámicas denominadas **relaciones de Maxwell**. Algunos ejemplos son

$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)$	$\implies$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$
$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)$	$\implies$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$
$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}\right) = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}\right)$	$\implies$	$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N}$
$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right)$	$\implies$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N}$

- **Relaciones de Gibbs-Helmholtz**

- Las definiciones de los potenciales termodinámicos conducen a algunas relaciones de utilidad entre ellos, así por ejemplo las **relaciones de Gibbs-Helmholtz** entre entalpía y función de Gibbs.

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (2.15)$$

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P \quad (2.16)$$

- **Equilibrio estable.**

- Un sistema homogéneo a una determinada temperatura y presión se dice que se encuentra en un estado de **equilibrio estable** cuando dicho estado es un mínimo absoluto de la función de Gibbs entre todos los estados de igual temperatura y presión. Si existe un sistema en un estado que no verifica estas características se dice que se encuentra en un estado metaestable.

- **Mezcla de gases ideales.**

- En una mezcla de gases ideales el **volumen** de la mezcla es igual a la suma de los volúmenes de cada uno de los componentes a la misma temperatura y presión que la mezcla

$$V(T, P, \{N_j\}) = \sum_{j=1}^c V_j^o(T, P, N_j) \quad (2.17)$$

- Se define la **presión parcial** de un componente en una mezcla de gases ideales como la presión a la que estaría sometido dicho gas si él sólo ocupase el mismo volumen que la mezcla en las mismas condiciones de temperatura.

$$P_j = \frac{N_j RT}{V} \quad (2.18)$$

- La presión parcial está relacionada con la presión total de la forma

$$P_j = x_j P \quad (2.19)$$

donde x_j es la fracción molar de dicho componente en la mezcla.

- *La presión de una mezcla de gases ideales es la suma de las presiones parciales de cada uno de los componentes (Ley de Dalton).*

$$P = \sum_{j=1}^c P_j \quad (2.20)$$

- La **energía interna** de una mezcla de gases ideales es la suma de las energías internas de cada componente a la misma presión y temperatura que la mezcla

$$U(T, P, \{N_j\}) = \sum_{j=1}^c U_j^o(T, P, N_j) \quad (2.21)$$

- Como la energía interna molar de un gas ideal sólo depende de la temperatura, la energía interna molar de una mezcla de gases ideales sólo depende de la temperatura.
- La **entropía** de una mezcla de gases ideales es la suma de las entropías de cada uno de los componentes a la misma temperatura y volumen que la mezcla

$$S(T, V, \{N_j\}) = \sum_{j=1}^c S_j^o(T, V, N_j) \quad (2.22)$$

esta igualdad no se verifica cuando la entropía es expresada en términos de temperatura y presión.

- La **Función de Helmholtz** de una mezcla de gases ideales es la suma de las Funciones de Helmholtz de cada uno de los componentes a la misma temperatura y volumen que la mezcla

$$F(T, V, \{N_j\}) = \sum_{j=1}^c F_j^o(T, V, N_j) \quad (2.23)$$

por tanto es posible en esta representación obtener una ecuación fundamental de la mezcla de gases ideales como suma de la ecuación fundamental de cada uno de ellos.

- El **potencial químico** de un componente en una mezcla de gases ideales es igual a su potencial químico a la misma temperatura y volumen que la mezcla

$$\mu_j(T, V, \{N_j\}) = \mu_j^o(T, V) \quad (2.24)$$

- El potencial químico de un componente en una mezcla de gases ideales a una determinada temperatura y presión es igual a su potencial químico a la presión parcial y misma temperatura que la mezcla.

$$\mu_j(T, P, \{N_j\}) = \mu_j^o(T, P_j) \quad (2.25)$$

- El potencial químico de un componente en una mezcla de gases ideales a una determinada temperatura y presión es igual a su potencial químico en estado puro a la misma temperatura y presión que la mezcla más el término $RT \ln x_j$

$$\mu_j(T, P, \{N_j\}) = \mu_j^o(T, P) + RT \ln x_j \quad (2.26)$$

donde x_j es su fracción molar en la mezcla.

- Como la función de Gibbs verifica

$$G(T, P, \{N_j\}) = \sum_{j=1}^c \mu_j(T, P, \{N_j\}) \quad (2.27)$$

La **función de Gibbs** de una mezcla de gases ideales es la suma de las funciones de Gibbs de cada uno de los componentes en estado puro a la presión parcial de cada componente en la mezcla

$$G(T, P, \{N_j\}) = \sum_{j=1}^c G_j^o(T, P_j, N_j) \quad (2.28)$$

- **Disolución ideal.**

- Se define una disolución como un sistema homogéneo pluricomponente. Se define **disolución perfecta** como aquella en la cual se verifica la condición

$$\mu_j(T, P, \{N_j\}) = \mu_j^o(T, P) + RT \ln x_j \quad (2.29)$$

en todo el rango de concentraciones.

- Una disolución se dice diluida cuando existe una sustancia que denominamos disolvente para la cual su fracción molar es próxima a la unidad $x_1 \approx 1$ mientras que para las restantes que denominamos solutos $x_s \approx 0$. Se define una **disolución ideal** cuando en un determinado rango de concentraciones el potencial químico depende linealmente con el logaritmo de la concentración, siendo la pendiente de dicha dependencia el término RT . Es decir

$$\mu_j(T, P, \{N_j\}) = \mu_j^{o'}(T, P) + RT \ln x_j \quad (2.30)$$

En el caso del disolvente es posible tomar $\lim_{x_1 \rightarrow 1}$ y por tanto $\mu_j^{o'}(T, P)$ corresponde a su potencial químico en estado puro, y por tanto

$$\mu_1(T, P, \{N_j\}) = \mu_1^o(T, P) + RT \ln x_1 \quad (2.31)$$

- **Disolución no ideal. Actividad y fugacidad.**

- En una disolución no ideal se define la **actividad** a_j del componente j-ésimo de manera que se verifica

$$\mu_j(T, P, \{N_j\}) = \mu_j^o(T, P) + RT \ln a_j \quad (2.32)$$

- En una mezcla de gases no ideales se define la **fugacidad** de un componente en la mezcla f_j de manera que

$$\mu_j(T, P, \{N_j\}) = \mu_j^o(T, P = 1) + RT \ln f_j \quad (2.33)$$

- **Equilibrio de un líquido con una mezcla de gases poco solubles.**

- La presión parcial de un vapor en equilibrio con su líquido en una mezcla de gases ideales poco solubles en el mismo es igual a la presión de equilibrio líquido vapor de dicho componente en estado puro a la misma temperatura.

- **Humedad relativa.**

- Denominamos **presión de saturación** como la presión de equilibrio líquido vapor para una sustancia pura a una determinada temperatura.
- Se define la **humedad relativa** como el cociente (en tanto por ciento) entre la presión parcial del vapor de agua en la atmósfera y la presión de saturación a la misma temperatura.

$$H_r = 100 \frac{P_v}{P_s} \quad (2.34)$$

- **Disolución de una mezcla de gases en un líquido. Ley de Henry.**

- *A una temperatura dada la concentración de un gas que se disuelve en un líquido es proporcional a la presión parcial de dicho componente en la fase gaseosa (Ley de Henry)*

- **Disolución ideal en equilibrio con su vapor. Ley de Raoult.**

- *La presión parcial de un componente volátil en equilibrio con una mezcla de gases es proporcional a su fracción molar en la fase líquida, siendo la constante de proporcionalidad igual a su presión de saturación (Ley de Raoult)*

$$P_j = P_j^o x_j \quad (2.35)$$

- **Descenso de la presión de vapor.**

- La reducción relativa de la presión de vapor de un disolvente cuando en el mismo se disuelve una determinada sustancia es proporcional a la concentración de ésta.

$$\frac{P_1^o - P_1}{P_1^o} = x_2^o \quad (2.36)$$

- **Equilibrio líquido vapor para un sistema multicomponente**

- Para un sistema formado por dos o más componentes la temperatura de ebullición a una presión dada no es única sino que depende de las concentraciones relativas de los distintos compuestos.
- Cuando para un sistema multicomponente existe equilibrio entre la fase líquida y la gaseosa, esta última es más rica en el componente más volátil (de menor punto de ebullición).
- Existen mezclas en las cuales el equilibrio líquido-gas es posible para las mismas concentraciones en el gas y en el líquido. Estas mezclas se denominan **azeotrópicas**.

- **Aumento ebulloscópico.**

- El **aumento de la temperatura de ebullición** de una disolución ideal es proporcional a la concentración de las sustancias disueltas en la misma. La constante de proporcionalidad depende de la temperatura de ebullición del disolvente (al cuadrado), la constante de los gases y el calor latente del disolvente.

$$\Delta T_e = \frac{R(T_e^o)^2}{\Delta h_v^o} \sum_{s=2}^c x_s \quad (2.37)$$

- **Descenso crioscópico**

- El **descenso del punto de congelación** de una disolución ideal es proporcional a la concentración de las sustancias disueltas en ella. La constante de proporcionalidad depende de la temperatura de congelación del disolvente (al cuadrado), la constante de los gases y el calor latente de fusión del disolvente.

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^o)^2}{\Delta h_f^o} \sum_{s=2}^c x_s \quad (2.38)$$

- **Ley del reparto de Nernst.**

- Cuando un soluto se reparte entre dos fases líquidas no miscibles la relación entre las concentraciones está en relación inversa de las correspondientes constantes de Henry relativas a ambas disoluciones. (Ley del reparto de Nernst)

$$\frac{x_s^{(\alpha)}}{x_s^{(\beta)}} = \frac{k_s^{(\beta)}}{k_s^{(\alpha)}} \quad (2.39)$$

- **Presión osmótica.**

- La **presión osmótica** de una disolución es proporcional a la concentración de las sustancias disueltas. La constante de proporcionalidad depende de la temperatura, la constante de los gases y el volumen molar del disolvente.

$$\Pi = \frac{RT}{v_1^o} \sum_{s=2}^c x_s \quad (2.40)$$

- **Calor de dilución.**

- Se denomina **calor de dilución** o calor de disolución a la diferencia entre la entalpía de la disolución y la entalpía de los componentes en estado puro a una determinada presión y temperatura.

$$Q_{sol} = H(T, P, \{N_j\}) - \sum_{j=1}^c H_j^o(T, P, N_j) \quad (2.41)$$

- **Equilibrio químico para una reacción a T y P constante.**

- En un sistema homogéneo que se mantiene a temperatura y presión constante en el que tiene lugar una reacción química el estado de equilibrio se alcanza cuando la función de Gibbs es mínima. En el caso en que dicho equilibrio se alcance con una coexistencia entre reactivos y productos éste tiene lugar cuando

$$\sum_{j=1}^c \nu_j \mu_j = 0 \quad (2.42)$$

- **Afinidad.**

- Se define la **afinidad** A como

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{TP} \quad (2.43)$$

de manera que $dG = -Ad\xi$ en un desplazamiento infinitesimal de la reacción

- * La afinidad también suele denotarse $A = -\Delta G$ y al término ΔG se le denomina **energía libre** de reacción.

- La afinidad verifica

$$A = (-\Delta G) = - \sum_{j=1}^c \nu_j \mu_j \quad (2.44)$$

Se define la **afinidad propia** A^o como

$$A^o = (-\Delta G^o) = - \sum_{j=1}^c \nu_j \mu_j^o \quad (2.45)$$

donde μ_j^o es el potencial químico de la sustancia j -ésima en estado puro.

- **Reacción química entre fases puras.**

- En una reacción química entre fases puras la función de Gibbs es una función lineal del grado de avance

$$G = \sum_{j=1}^c \mu_j^o N_j^o + \left(\sum_{j=1}^c \nu_j \mu_j^o \right) \xi \quad (2.46)$$

por lo tanto el equilibrio se produce en uno de los extremos del intervalo $\xi \in [0, 1]$ siendo la reacción completa ($\xi = 1$) cuando $\left(\sum_{j=1}^c \nu_j \mu_j^o\right) < 0$ o imposible ($\xi = 0$) cuando $\left(\sum_{j=1}^c \nu_j \mu_j^o\right) > 0$

- En términos de la afinidad propia una reacción entre fases puras será completa cuando ésta sea positiva $A^o > 0$ e imposible cuando es negativa $A^o < 0$.

- **Reacción química en una disolución ideal**

- En una reacción química en una disolución ideal en el equilibrio se verifica

$$\prod_{j=1}^c x_j^{\nu_j} = K(T, P) \quad (2.47)$$

donde la función $K(T, P)$ denominada **constante de equilibrio** está dada por

$$K(T, P) = e^{A^o/RT} \quad (2.48)$$

siendo A^o la afinidad propia.

- En una reacción química en una disolución si
 - * $A^o \gg 0$ entonces el equilibrio se produce de manera que la fracción molar de los productos es grande frente a la de los reactivos.
 - * $A^o \ll 0$ entonces el equilibrio se produce de manera que la fracción molar de los productos es pequeña frente a la de los reactivos.

- **Entalpía de reacción. Calor de reacción.**

- Se denomina **entalpía propia** de reacción o calor de reacción a la diferencia de entalpía entre el estado correspondiente a los productos y a los reactivos ambos en estado puro

$$\Delta H^o = \sum_{j=0}^c \nu_j h_j^o \quad (2.49)$$

- Atendiendo al signo del calor de reacción, para una reacción que tiene lugar a temperatura y presión constante
 - * Si $\Delta H^o < 0$ la reacción es **exotérmica**, es decir libera calor en el transcurso de la misma.
 - * Si $\Delta H^o > 0$ la reacción es **endotérmica**, es decir absorbe calor en el transcurso de la misma.

- **Entropía de reacción.**

- Se define la **entropía propia** de reacción ΔS^o como la diferencia entre las entropías molares de los reactivos y productos en estado puro ponderadas con los respectivos coeficientes estequiométricos.

$$\Delta S^o = \sum_{j=1}^c \nu_j s_j^o \quad (2.50)$$

• **Cálculo de las afinidades propias.**

- Las afinidades propias $A^o = -\Delta G^o$ pueden calcularse a partir de los calores de reacción y las entropías propias de reacción

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (2.51)$$

• **Ley de Hess.**

- *El calor de reacción de una reacción combinación lineal de otras es asimismo combinación lineal de los calores de reacción de éstas (Ley de Hess)*
- Toda reacción puede ponerse como combinación lineal de las reacciones de formación de cada uno de los compuestos que intervienen en la misma, por tanto el calor de reacción puede ponerse como combinación lineal de los calores de formación de dichos compuestos. Esta misma propiedad se verifica para la entropía de reacción y la afinidad propia.

• **Variación del calor de reacción con la temperatura.**

- La variación de la entalpía propia de reacción con la temperatura es igual a la diferencia de las capacidades caloríficas de reactivos y productos ponderados con los correspondientes coeficientes estequiométricos.

$$\left(\frac{\partial \Delta H^o}{\partial T}\right)_P = \sum_j \nu_j (c_p)_j \quad (2.52)$$

• **Variación de la afinidad propia con la temperatura.**

- La relación de Gibbs Helmholtz permite relacionar la variación de la afinidad propia con la temperatura con el calor de reacción

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A^o}{T} \right) = \frac{\Delta H^o}{T^2} \quad (2.53)$$

- Como $A^o = RT \ln K(T, P)$ la variación de la constante de equilibrio con la temperatura está dada por

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K(T, P)) = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad (2.54)$$

• **Variación de la afinidad propia con la presión.**

- La variación de la afinidad propia con la presión está dada por

$$\left(\frac{\partial A^o}{\partial P}\right)_T = - \sum_{j=1}^c \nu_j v_j^o \quad (2.55)$$

- En una reacción entre gases ideales

$$\left(\frac{\partial A^o}{\partial P}\right)_T = - \left(\sum_{j=1}^c \nu_j \right) \frac{RT}{P} \quad (2.56)$$

y por lo tanto si

* $\left(\sum_{j=1}^c \nu_j\right) < 0$ la reacción se ve favorecida por un aumento de presión.

* $\left(\sum_{j=1}^c \nu_j\right) > 0$ la reacción se ve desfavorecida por un aumento de presión.

- **Principio de Le Chatelier.**

- Un aumento de temperatura provoca un desplazamiento hacia la derecha (mayor formación de productos) en el caso de una reacción endotérmica y hacia la izquierda (menor formación de productos) en una reacción exotérmica.
- Un aumento de presión provoca un desplazamiento de la reacción en el sentido en el que disminuye el volumen total del sistema.
- Por tanto podemos decir que:

En el caso de que en un sistema se introduzca una perturbación exterior el sistema reacciona en el sentido que tiende a anular dicha perturbación (Principio de Le Chatelier).

- **Estado estándar**

- Se considera estado estándar de una sustancia aquel de temperatura $T = 298.15 \text{ K}$ (25°C) y $P = 1 \text{ bar}$. Las magnitudes referidas a este estado se denominan magnitudes estándar y suelen encontrarse tabuladas para las reacciones de formación de las distintas sustancias.

- **Reacción en una pila electroquímica.**

- En una reacción que tiene lugar en un **pila electroquímica** la variación de la energía libre o función de Gibbs cuando 1 mol de sustancia es intercambiado en uno de los electrodos está dada por

$$G_2 - G_1 = -n_e \mathcal{F} \mathcal{E} \quad (2.57)$$

donde n_e es el número de electrones de valencia del elemento que se intercambia en la reacción, $\mathcal{F}$ es la constante de Faraday y $\mathcal{E}$ es la fuerza electromotriz de la pila.

- En el mismo proceso

$$S_2 - S_1 = -n_e \mathcal{F} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_P \quad (2.58)$$

- y por tanto

$$H_2 - H_1 = -n_e \mathcal{F} \mathcal{E} + T n_e \mathcal{F} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_P \quad (2.59)$$

- **Enunciado de Thompson y Berthelot.**

- Thompson y Berthelot plantearon erróneamente el enunciado
 - * *Cualquier reacción química que tiene lugar sin la realización de trabajo externo tiene lugar en el sentido en que produce la máxima cantidad de calor, o sea una reacción es espontánea sólo si es exotérmica*

$$\Delta H < 0 \quad (2.60)$$

- **Enunciado de Gibbs.**

- El planteamiento de Gibbs permite enunciar que
 - * *Cualquier reacción química en condiciones de temperatura y presión constantes evoluciona en el sentido en que hace mínima la función de Gibbs.*

$$\Delta G < 0 \quad (2.61)$$

- Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, el principio de Thompson y Berthelot es equivalente al de Gibbs en aquellos casos en los que $\Delta S > 0$ o bien $\Delta S < 0$ pero $T\Delta S$ es pequeño frente a ΔH lo cual ocurre en un gran número de reacciones.

- **Teorema del calor de Nernst.**

- Nernst postuló en su **teorema del calor** que en las proximidades del cero absoluto

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = 0 \quad (2.62)$$

- **Tercer principio de la Termodinámica.**

- Planck enunció este resultado de la forma
 - * *En el cero absoluto un proceso isotérmico es asimismo isoentrópico.*
- El **Tercer principio de la Termodinámica** establece que
 - * *En toda sustancia pura en equilibrio termodinámico estable y tal que si se encuentra en fase sólida forma un cristal perfecto la entropía puede tomarse como nula en el cero absoluto*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (2.63)$$

- O bien en forma de un principio de inaccesibilidad
 - * *Es imposible reducir la temperatura de un sistema al cero absoluto mediante un número finito de operaciones.*

- **Contrastaciones experimentales del tercer principio.**

- El coeficiente de dilatación isobárica $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ se anula en el cero absoluto.
- La pendiente de la curva de equilibrio de fases se anula en el cero absoluto
- Los calores específicos se anulan en el cero absoluto.

- **Mecanismos de transmisión del calor.**

- Un cuerpo puede intercambiar calor con los alrededores a través de los siguientes mecanismos:
 - * **Conducción.** Contacto directo con otro cuerpo sin que tenga lugar movimiento de materia en el entorno. También puede darse entre distintas regiones de un mismo sistema
 - * **Convección.** Contacto con un fluido en movimiento que contribuye de forma conjunta al transporte de masa y energía.
 - * **Radiación.** Emisión (/absorción) de radiación electromagnética sin contacto material directo con los alrededores.

- **Ley de Fourier**

- El flujo de calor a través de una placa de un sólido homogéneo e isotrópico de espesor Δx y área A , cuyas paredes se mantienen a las temperaturas T_1 y T_2 respectivamente está dado por

$$\Phi = -k \frac{T_2 - T_1}{\Delta x} A \quad (2.64)$$

donde k es una constante característica del material denominada **conductividad térmica**.

- **Ecuación de Fourier**

- El flujo de calor que atraviesa una superficie orientada que rodea una porción de volumen V de un sólido homogéneo e isotrópico está dado por

$$\Phi = - \int_A k \vec{\nabla} T \cdot d\vec{A} \quad (2.65)$$

donde $\vec{\nabla} T$ es el vector gradiente de temperatura $\vec{\nabla} T = \left(\frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z} \right)$ y $d\vec{A}$ el vector elemento de superficie (vector de módulo la superficie dA y orientación normal al elemento de superficie).

- Este flujo de calor puede ponerse utilizando el teorema de la divergencia como

$$\Phi = - \int_V k \nabla^2 T dV \quad (2.66)$$

- El calor perdido por unidad de tiempo por un volumen V de un sólido homogéneo e isótropo como consecuencia de la variación de temperatura en su interior está dado por

$$\Phi = - \int_V \rho c_v \frac{\partial T}{\partial \tau} dV \quad (2.67)$$

- La ecuación de distribución de temperaturas en un sólido homogéneo e isótropo (**Ecuación de Fourier**) está dada por

$$k \nabla^2 T = \rho c_v \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (2.68)$$

- **Transmisión de calor por radiación.**

- Se llama **emitancia** $\mathcal{R}$ a la energía radiada por un cuerpo por unidad de tiempo y superficie.
- Se denomina **irradiación** H a la energía de la radiación que incide sobre un cuerpo por unidad de tiempo y superficie.
- Se define la **absortividad** como la fracción de la energía que incide sobre un cuerpo que es absorbida por éste.

- **Cuerpo negro.**

- Se define **cuerpo negro** como una sustancia con absortividad igual a la unidad.

- **Ley de Kirchoff.**

- La irradiación dentro de una cavidad de paredes de temperatura uniforme una vez alcanzado el equilibrio es independiente de la naturaleza de los materiales que la forman y es únicamente función de la temperatura.
- La irradiación en una cavidad de paredes de temperatura uniforme T es igual a la emitancia de un cuerpo negro a la misma temperatura.
- La emitancia de un cuerpo negro es únicamente función de la temperatura.
- *La emitancia de un cuerpo cualquiera a temperatura T es igual al producto de su absortividad por la emitancia de un cuerpo negro a la misma temperatura (Ley de Kirchoff).*

- **Ley de Stefan Boltzmann**

- El calor absorbido por radiación por un cuerpo a temperatura T cuyos alrededores se encuentran a una temperatura T_p es proporcional a la diferencia de las potencias cuartas de las temperaturas de los alrededores y del cuerpo.

$$\delta Q \propto (T_p^4 - T^4) \quad (2.69)$$

- La emitancia de un cuerpo negro es proporcional a la potencia cuarta de su temperatura (*Ley de Stefan Boltzmann*)

$$\mathcal{R}_B(T) = \sigma T^4 \quad (2.70)$$

donde a la constante σ se le denomina constante de Stefan Boltzmann.

- **Transmisión de calor por convección.**

- El flujo de calor entre una superficie sólida a temperatura T_s y un fluido a temperatura T_a es proporcional a la diferencia de temperaturas entre el sólido y el fluido

$$\Phi = hA(T_s - T_a) \quad (2.71)$$

donde A es la superficie y h es un parámetro denominado coeficiente de convección que depende de las características del sólido y del fluido, así como del estado de movimiento de éste último.

- **Radiación electromagnética como sistema termodinámico.**

- La **radiación electromagnética** encerrada en una cavidad de volumen V de paredes de temperatura uniforme T puede considerarse **como un sistema termodinámico** en equilibrio.
- Su volumen está definido como el volumen de la cavidad, su temperatura como la de las paredes de ésta y su energía interna como la variación de energía interna que experimentaría un cuerpo que la absorbiera completamente.
- La radiación electromagnética que incide sobre la superficie de un cuerpo ejerce presión sobre ésta y está determinada por un tercio de la densidad de radiación ($u_v = \frac{U}{V}$)

$$P = \frac{1}{3}u_v \quad (2.72)$$

- La densidad de radiación es proporcional a la potencia cuarta de la temperatura

$$U = aT^4V \quad (2.73)$$

- La relación de Maxwell $(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial P}{\partial T})_V$ permite ver que la entropía de la radiación en equilibrio es proporcional al cubo de la temperatura

$$S(T, V) = \frac{4}{3}aT^3V \quad (2.74)$$

- La ecuación fundamental de la radiación electromagnética en equilibrio con las paredes de una cavidad está dada por

$$S(U, V) = \frac{4}{3}a^{\frac{1}{4}}U^{\frac{3}{4}}V^{\frac{1}{4}} \quad (2.75)$$

- **Sistemas magnéticos.**

- Se define el vector de **inducción magnética** $\vec{B}$ de forma que la fuerza que actúa sobre una carga q que se mueve con velocidad $\vec{v}$ a lo largo de un campo magnético está dada por

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (2.76)$$

- Se define la **magnetización** o momento magnético por unidad de volumen como la diferencia entre la inducción magnética en un punto de la muestra y la inducción magnética en el vacío (en ausencia de muestra) en dicho punto.

$$\vec{M} = \frac{1}{\mu_o} (\vec{B} - \vec{B}_o) \quad (2.77)$$

donde μ_o es una constante denominada permeabilidad del vacío.

- Se denomina **intensidad del campo aplicado** al término

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_o} \vec{B}_o \quad (2.78)$$

- Se define la **susceptibilidad magnética** χ_m de manera que

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (2.79)$$

- **Propiedades magnéticas de los materiales.**

- Los materiales con susceptibilidad magnética negativa se denominan **diamagnéticos**. En ellos el campo magnético externo se atenúa en el interior del material.
- En las sustancias con susceptibilidad magnética positiva puede ocurrir
 - * La susceptibilidad no varía apreciablemente con el campo ni con la temperatura y la sustancia se desmagnetiza al desaparecer el campo exterior: **Materiales paramagnéticos**
 - * La susceptibilidad no varía apreciablemente con el campo pero aumenta con la temperatura hasta una cierta temperatura de transición: **Materiales antiferromagnéticos**.
 - * La susceptibilidad aumenta significativamente con el campo y la sustancia permanece magnetizada cuando el campo desaparece. **Materiales Ferromagnéticos**.

- **Trabajo realizado sobre un sistema magnético.**

- Para un material homogéneo en el que el campo es constante en el interior del mismo se define la **magnetización total** como

$$\mathcal{M} = VM \quad (2.80)$$

donde M es el módulo de la magnetización.

- El trabajo realizado sobre un sistema homogéneo en el que el campo es constante en su interior para variar su magnetización en $d\mathcal{M}$ está dado por

$$\delta W = B_o d\mathcal{M} \quad (2.81)$$

- Un sistema magnético puede considerarse como un sistema termodinámico con la magnetización total $\mathcal{M}$ como coordenada de trabajo y la inducción magnética en el vacío B_o como variable conjugada.

- **Superconductividad.**

- Kammerling Onnes observó en 1911 que la resistencia de algunos materiales que denominó **superconductores** se anulaba por debajo de una cierta temperatura.
- Meissner probó en 1933 que un estado de superconductor es un estado de diamagnetismo perfecto es decir que el campo en el interior de un superconductor es nulo

$$\vec{B}^{(s)} = 0 \quad (2.82)$$

- **Ecuación de conservación de la energía para un fluido en régimen estacionario.**

- La **ecuación de la conservación de la energía** para un fluido que circula en **régimen estacionario** por un determinado recinto intercambiando calor y trabajo con los dispositivos del mismo se escribe como

$$q - w' = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + (z_2 - z_1)g \quad (2.83)$$

donde q y w' representan el calor absorbido y el trabajo realizado por unidad de masa de fluido que circula, h_1, h_2 son las respectivas entalpías específicas a la entrada y salida del recinto, c_2, c_1 las respectivas velocidades y z_2, z_1 las alturas en el campo gravitatorio terrestre.

- **Dispositivos de intercambio de energía para un fluido que circula en régimen estacionario.**

- En una **caldera o un intercambiador de calor** un fluido absorbe una cantidad de calor a presión constante siendo los cambios de energía cinética y potencial despreciables así como el trabajo realizado por el fluido

$$q = h_2 - h_1 \quad (2.84)$$

- En un **compresor** (si el fluido es un líquido suele llamarse bomba) el fluido entra a una determinada presión P_1 y se comprime hasta una presión P_2 después de haberse realizado un trabajo w sobre él, siendo despreciables la transferencia de calor y las variaciones de energía cinética y potencial

$$w = h_2 - h_1 \quad (2.85)$$

- En una **turbina** se produce el efecto inverso que en el compresor

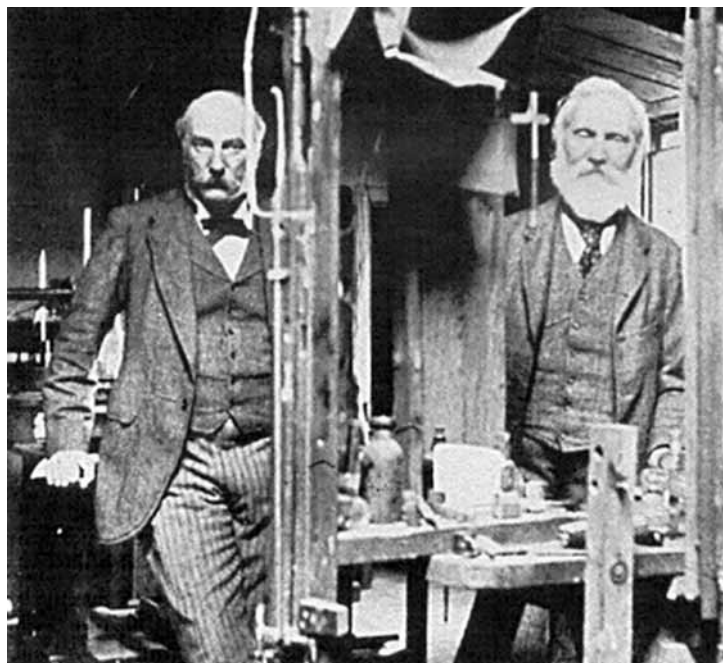
$$w' = -(h_2 - h_1) \quad (2.86)$$

- En un **difusor** un aumento de la sección del dispositivo por el que circula el fluido provoca una disminución de su velocidad, el intercambio de calor y la realización de trabajo se consideran despreciables así como la variación de energía potencial.

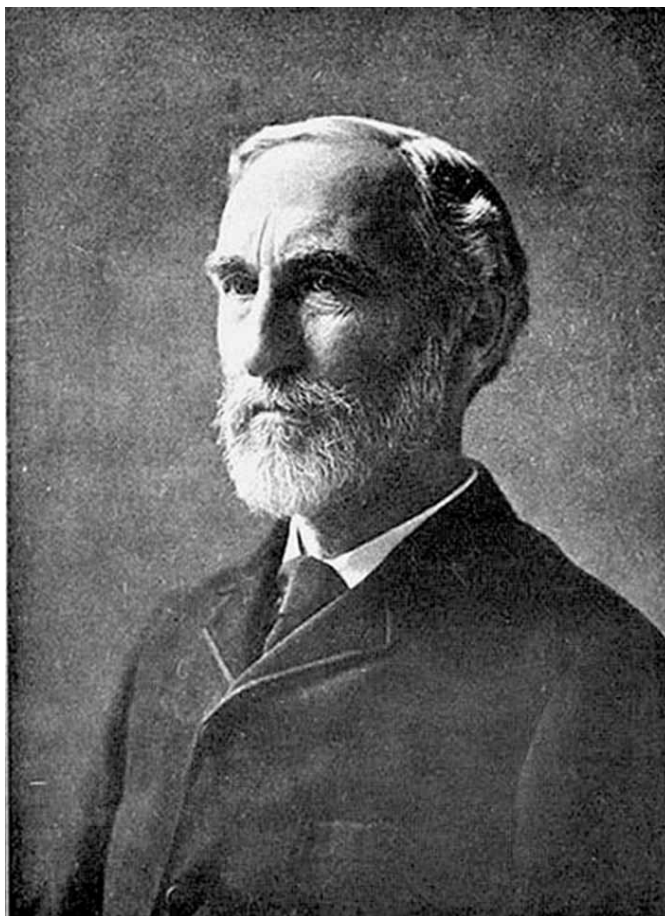
$$h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) = 0 \quad (2.87)$$

- En una **tobera** se produce un efecto similar al del difusor sólo que en este caso un estrechamiento de la sección provoca un aumento de la velocidad del mismo.
- En una **válvula de estrangulamiento** el fluido pasa de una región a alta presión a una región a baja presión sin realizar trabajo ni intercambiar calor con los alrededores siendo su variación de energía cinética y potencial despreciable (**Efecto Joule-Kelvin**)

$$h_2 - h_1 = 0 \quad (2.88)$$



William Thomson “*Lord Kelvin*” (1824-1904) a la derecha de John William Strutt “*Lord Rayleigh*” (1842-1919). Ambos se destacaron por carácter polifacético realizando aportaciones en múltiples ramas de la Física y del conocimiento científico.



Josiah Willard Gibbs (1839-1903), con sus trabajos “Métodos gráficos en la Termodinámica de los fluidos”, “Un método de representación geométrica de las propiedades Termodinámicas de las sustancias por medio de superficies” y “Sobre el equilibrio de las sustancias heterogéneas” publicados entre 1873 y 1875, sentó las bases del método utilizado actualmente en la Termodinámica de los sistemas de composición variable, basado en la ecuación fundamental y los principios de extremo. Su trabajo se difundió en Europa principalmente a través de la obra de James Clerk Maxwell (1831-1879) y fue fundamental para el amplio desarrollo de la fisicoquímica a finales del siglo XIX, principalmente a través de los trabajos de Vant’Hoff, Ostwald y Nernst entre otros.

Capítulo 3

Variables de estado y ecuaciones de Euler y Gibbs Duhem

3.1 Objetivos.

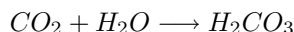
- Identificar las variables de estado de un sistema abierto.
- Comprender la descripción de un sistema en términos de: variables que lo describen, ligaduras a las que está sometido y variables independientes.
- Familiarizarse con el uso de las ecuaciones de Euler y Gibbs Duhem.

3.2 Problemas

3-1) Describir las variables de estado de: a) El agua del grifo, b) Una botella cerrada de agua con gas, c) Una botella abierta de agua con gas, d) Una gota de agua, e) Una goma elástica.

- a) El agua es un fluido y por tanto puede considerarse como un sistema con una única coordenada de trabajo, el volumen, por lo que su estado estará descrito por los valores de su energía interna, volumen y número de moles. Alternativamente podemos usar la entropía como variable independiente.
 - Las variables intensivas correspondientes serían temperatura, presión, y potencial químico.

- Sin embargo un vaso de agua recién extraído del grifo, debemos entenderlo como una masa de agua en equilibrio con la atmósfera, por lo que aparte del agua debemos contemplar como parte de su composición los gases atmosféricos disueltos en la misma, sin perjuicio de considerar también otros componentes como sales minerales y sustancias utilizadas en la cloración.
 - Las condiciones de ligadura a que está sometido este sistema serían las de temperatura y presión constante igual a la ambiente.
 - El sistema es un sistema abierto y por tanto la cantidad de cada sustancia puede variar, en particular si la humedad de la atmósfera es pequeña el agua se evaporará después de un cierto tiempo.
- b) Una botella cerrada de agua con gas es un sistema formado por dos fases homogéneas líquido y vapor.
 - Cada fase corresponde a un sistema expansivo por lo que aparece descrita por los valores de su energía interna, volumen y número de moles de cada sustancia presente. También podemos tomar la entropía en lugar de la energía interna como variable independiente.
 - Lo que se entiende habitualmente por agua con gas es una disolución de dióxido de carbono en agua por lo tanto en la fase de vapor habrá dos componentes CO_2 , H_2O al igual que en la fase líquida, si bien en ésta un pequeño porcentaje forma un componente denominado ácido carbónico H_2CO_3 por lo que en el número de moles debemos tener en cuenta N_{CO_2} , N_{H_2O} , $N_{H_2CO_3}$, sujetos a la ligadura de la existencia de la reacción química



y a que la masa total de los componentes es constante.

- Las variables intensivas serán temperatura, presión y potencial químico de cada componente.
 - El volumen de cada subsistema es una variable ligada ya que el volumen total es constante $V^{(l)} + V^{(v)} = V^{(bot)}$
 - Si la botella no está aislada térmicamente la temperatura será una variable ligada y su valor corresponderá al de la temperatura atmosférica.
- c) Una botella abierta de agua con gas, en el equilibrio obedece a la misma descripción del agua del grifo, (exceptuando las sales disueltas y los compuestos de cloración), es decir es una disolución de gases atmosféricos en agua. En el equilibrio, la proporción de CO_2 disuelto es la misma que la del agua del grifo (agua sin gas) sólo que necesitamos un tiempo muy largo para que dicho equilibrio se produzca.
 - d) Para describir una gota de agua consideremos en primer lugar una gota de agua en equilibrio con su vapor en un recipiente cerrado.

- El trabajo realizado sobre la gota está caracterizado por el producto de la presión (cambiada de signo) por la variación de volumen, $(-PdV)$ sin embargo cuando la gota es pequeña los efectos asociados a la tensión superficial son relevantes por lo que debemos incluir un segundo término (σdA) caracterizado por el producto del coeficiente de tensión superficial σ por la superficie A , por tanto tenemos un sistema con dos coordenadas de trabajo: volumen V y superficie A , y como variables conjugadas presión $(-P)$ y coeficiente de tensión superficial σ .
- Por tanto los estados del sistema estarán descritos por la energía interna (o la entropía) el volumen, la superficie y el número de moles de agua presente en la gota.
- Sin embargo, hemos de tener en cuenta que si la geometría de la gota es prefijada por ejemplo una gota esférica, el volumen y la superficie no son variables independientes ya que $V = \frac{4}{3}\pi r^3$; $A = 4\pi r^2$. Como $dV = 4\pi r^2 dr$ y $dA = 8\pi r dr$ tenemos que $dA = \frac{2}{r}dV$
- Por tanto si tomamos como variables S, V, A, N y escribimos la expresión diferencial de la energía interna

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \mu dN \quad (3.1)$$

teniendo en cuenta la relación entre volumen y superficie la ecuación anterior puede escribirse como

$$dU = TdS - \left(P - \frac{2\sigma}{r}\right) dV + \mu dN \quad (3.2)$$

donde ahora entropía, volumen y número de moles son variables independientes

- En el caso de una gota de agua en la atmósfera es necesario tener en cuenta la presencia de los gases atmosféricos en la misma. Si bien esta presencia puede ser despreciable a muchos efectos puede ser un factor relevante por ejemplo cuando hay presente sustancias contaminantes lo cual es importante a la hora de explicar fenómenos como el *smog* producido en las ciudades con un alto grado de contaminación.
- e) En una goma elástica, el factor más relevante cara a su variación de energía interna es la realización de trabajo estirando la misma. El trabajo realizado puede ponerse como el producto de la tensión τ por la variación de longitud, por lo que puede considerarse ésta (o más en concreto su diferencia con la longitud en ausencia de tensión o elongación $l = L - L_o$) como coordenada de trabajo y la tensión como variable conjugada. En muchos de los problemas el volumen de la goma puede considerarse constante así como su composición por lo que la variación de energía interna está dada por

$$dU = TdS + \tau dl \quad (3.3)$$

3-2) **Obtener las derivadas de la entropía con respecto a la energía interna, volumen y número de moles a partir de las correspondientes derivadas de la energía interna.**

**Método: utilizar las relaciones entre las derivadas de una función entre tres variables ligadas de la forma $z = z(x, y)$.*

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \quad (3.4)$$

- Para obtener $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{VN}$ hacemos uso de la primera de las relaciones expuestas (3.4) por lo que tenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{VN} = \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{VN}} \quad (3.5)$$

que teniendo en cuenta que $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{VN} = T$ conduce a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{VN} = \frac{1}{T} \quad (3.6)$$

- Para obtener $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{UN}$ hacemos uso de la segunda de las relaciones (3.4) obteniendo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{UN} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{SN}}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{VN}} \quad (3.7)$$

que al ser $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{SN} = -P$ queda escrita como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{UN} = \frac{P}{T} \quad (3.8)$$

- Análogamente para obtener $\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{UV(N)}$ planteamos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{UV(N)} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{SV(N)}}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{VN}} \quad (3.9)$$

que al ser $\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{SV(N)} = \mu_j$ nos lleva a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{UV(N)} = -\frac{\mu_j}{T} \quad (3.10)$$

3-3) Probar que

- a) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{VN} = C_v$; b) $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{PN} = \frac{C_p}{T}$; c) $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{VN} = \frac{C_v}{T}$;
– d) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_U = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_S$
-

**Método: Comparar la definición de capacidad calorífica con la expresión diferencial de la energía interna (o entropía). En el último apartado utilizar las relaciones entre las derivadas entre tres variables ligadas de la forma $z = z(x, y)$.*

- a) Consideremos un proceso reversible infinitesimal a volumen constante en el que la temperatura varía dT . La variación de energía interna está dada por

$$dU = \delta Q - PdV \quad (3.11)$$

y el calor absorbido por el sistema está dado por

$$\delta Q = C_v dT \quad (3.12)$$

Ahora bien, por ser el proceso a volumen constante, el término $-PdV$ es nulo por lo que

$$dU = C_v dT \quad (3.13)$$

Por otra parte, en general en un proceso infinitesimal

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{VN} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{TN} dV + \sum_{j=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{TV(N)} dN_j \quad (3.14)$$

Si el sistema es cerrado ($dN_j = 0$) y el volumen permanece constante ($dV = 0$) tenemos

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{VN} dT \quad (3.15)$$

de donde deducimos comparando con (3.13)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{VN} = C_v \quad (3.16)$$

- b) Si consideramos el mismo proceso que en el apartado anterior el calor absorbido se escribe como $\delta Q = TdS$ por lo que según (3.12)

$$TdS = C_v dT \quad (3.17)$$

En general, en un proceso infinitesimal

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{VN} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{TN} dV + \sum_{j=1}^c \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{TV(N)} dN_j \quad (3.18)$$

que análogamente al caso anterior para un proceso en un sistema cerrado a volumen constante se reduce a $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{VN} dT$ por lo que comparando con (3.17) tenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{VN} = \frac{C_v}{T} \quad (3.19)$$

- **c)** En el caso de un proceso reversible infinitesimal a presión constante

$$\delta Q = C_P dT \quad (3.20)$$

y por un razonamiento similar al del caso anterior

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{PN} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{TN} dP + \sum_{j=1}^c \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{TP(N)} dN_j \quad (3.21)$$

que para un sistema cerrado a presión constante se reduce a $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{PN} dT$ y teniendo en cuenta que $\delta Q = T dS$ llegamos a

$$dS = \frac{C_p}{T} \quad (3.22)$$

- **d)** Para probar la igualdad $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_U = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_S$ tenemos en cuenta por las propiedades del cálculo infinitesimal que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_U = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U \quad (3.23)$$

ahora bien

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_S} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_S \quad (3.24)$$

con lo que el resultado queda probado escribiendo la última relación en la forma

$$\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_S \quad (3.25)$$

3-4) **Obtener la ecuación de Gibbs-Duhem en la representación de la entropía**

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{j=1}^c N_j d\left(\frac{\mu_j}{T}\right) = 0. \quad (3.26)$$

**Método: Diferenciar la ecuación de Euler y utilizar la expresión diferencial de la entropía.*

- Energía interna, volumen y número de moles constituyen un conjunto de variables extensivas independientes que describen de forma única el estado de un sistema homogéneo. Cualquier magnitud extensiva, y en particular la entropía, es una función homogénea de primer orden respecto de dichas variables independientes

$$\lambda S = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_c) \quad (3.27)$$

y por tanto verifica el teorema de Euler

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \sum_{j=1}^c \frac{\mu_j}{T}N_j \quad (3.28)$$

- Si diferenciamos esta expresión obtenemos

$$dS = U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T}dU + V d\left(\frac{P}{T}\right) + \frac{P}{T}dV - \sum_{j=1}^c N_j d\left(\frac{\mu_j}{T}\right) - \sum_{j=1}^c \frac{\mu_j}{T}dN_j \quad (3.29)$$

que teniendo en cuenta la expresión diferencial de la entropía $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{j=1}^c \frac{\mu_j}{T}dN_j$ simplificando términos se llega a

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{j=1}^c N_j d\left(\frac{\mu_j}{T}\right) = 0 \quad (3.30)$$

3-5) **Obtener la forma del potencial químico de un gas ideal a partir de sus ecuaciones térmica $PV = NRT$ y energética de estado $U = cNRT$**

**Método: Integrar la ecuación de Gibbs Duhem sustituyendo los valores de U y V*

- La ecuación de Gibbs Duhem para un gas (sistema homogéneo) monocomponente se escribe como

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0 \quad (3.31)$$

que podemos poner de la forma

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{U}{N}d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{V}{N}d\left(\frac{P}{T}\right) \quad (3.32)$$

Si sustituimos los valores obtenidos de las ecuaciones térmica $\frac{V}{N} = \frac{RT}{P}$ y energética $\frac{U}{N} = cRT$ de estado obtenemos:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = cRTd\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{RT}{P}d\left(\frac{P}{T}\right) \quad (3.33)$$

que al ser integrada entre los valores T_o, P_o y los valores T, P conduce a:

$$\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_o}{T_o} = cR \ln \frac{T_o}{T} + R \ln \left(\frac{P}{T} \frac{T_o}{P_o} \right) \quad (3.34)$$

que podemos escribir como:

$$\mu(T, P) = \frac{\mu_o}{T_o}T + TcR \ln \frac{T_o}{T} + RT \ln \left(\frac{1}{T} \frac{T_o}{P_o} \right) + RT \ln P \quad (3.35)$$

Los primeros sumandos sólo dependen de la temperatura y corresponden al valor del potencial químico para una presión igual a la unidad. Por tanto la expresión anterior suele denotarse como

$$\mu(T, P) = \mu(T, P = 1) + RT \ln P \quad (3.36)$$

o bien

$$\mu(T, P) = \eta'(T) + RT \ln P \quad (3.37)$$

- **Ejercicio adicional:**

Sustituyendo en la ecuación los valores de la ecuación térmica y energética (3.34)

- Obtener el potencial químico en términos de T, V, N
- Obtener el potencial químico en términos de U, V y N

- 3-6) **Obtener la ecuación $U = U(S, V, N)$ para un gas ideal a partir de las ecuaciones térmica $PV = NRT$ y energética de estado $U = cNRT$ y la ecuación $\mu(T, V, N)$ obtenida en el problema anterior.**

**Método: Sustituir en la ecuación de Euler de la representación entrópica los valores de $\frac{1}{T}$, $\frac{P}{T}$ y $\frac{\mu}{T}$ en términos de U, V, N .*

- De las ecuaciones térmica y energética podemos obtener

$$\frac{1}{T} = \frac{cNR}{U} \quad \frac{P}{T} = \frac{NR}{V} \quad (3.38)$$

- La expresión de $\frac{\mu}{T}$ como función de U, V podemos obtenerla de (3.34) utilizando la ecuación térmica dada en (3.38) obteniéndose

$$\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_o}{T_o} = cR \ln \left(\frac{U_o}{N_o} \frac{N}{U} \right) + R \ln \left(\frac{N}{V} \frac{V_o}{N_o} \right) \quad (3.39)$$

Sustituyendo (3.38), (3.39) en la ecuación de Euler

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N \quad (3.40)$$

se tiene

$$S = \frac{cNR}{U}U + \frac{NR}{V}V - \left(\frac{\mu_o}{T_o} + cR \ln \left(\frac{U_o}{N_o} \frac{N}{U} \right) + R \ln \left(\frac{N}{V} \frac{V_o}{N_o} \right) \right) N \quad (3.41)$$

que simplificando se reduce a

$$S = (c+1)NR - N \left(\frac{\mu_o}{T_o} + R \ln \left(\frac{U}{U_o} \right)^{-c} \left(\frac{V}{V_o} \right)^{-1} \left(\frac{N}{N_o} \right)^{c+1} \right) \quad (3.42)$$

- Teniendo en cuenta que de la ecuación de Euler y de (3.38) deducimos que

$$\frac{S_o}{N_o} = (c+1)R - \frac{\mu_o}{T_o} \quad (3.43)$$

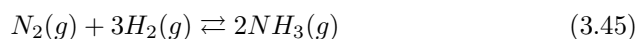
la ecuación queda escrita como

$$\frac{S}{N} - \frac{S_o}{N_o} = R \ln \left(\frac{U}{U_o} \right)^c \left(\frac{V}{V_o} \right) \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-(c+1)} \quad (3.44)$$

- **Ejercicio adicional:**

Obtener la forma de la ecuación en la representación de la energía $U = U(S, V, N)$.

- 3-7) A 520°C y 500 atmósferas de presión una mezcla estequiométrica de N_2 y H_2 según la reacción



alcanza el equilibrio con un 50% de H_2 . Determinar el grado de avance de la reacción y las fracciones molares de los restantes componentes

**Método: Relacionar el número de moles finales con el grado de avance y tener en cuenta que la fracción molar de hidrógeno en el equilibrio es 0.5*

- El grado de avance está definido de manera que su variación corresponde al cociente entre la variación del número de moles de cada componente y el correspondiente coeficiente estequiométrico $d\xi = \frac{dN_i}{\nu_j}$ por lo que en un proceso finito en el que el número de moles de cada sustancia varía de un estado inicial N_j^o a un estado final N_j tenemos para cada sustancia:

$$\frac{N_{N_2} - N_{N_2}^o}{-1} = \xi - \xi_o \quad \frac{N_{H_2} - N_{H_2}^o}{-3} = \xi - \xi_o \quad \frac{N_{NH_3} - N_{NH_3}^o}{2} = \xi - \xi_o$$

- Asumiendo condiciones estequiométricas, es decir el número de moles inicial es igual a los coeficientes estequiométricos ($N_j^o = \nu_j$) para los reactivos y cero para los productos y tomando grado de avance cero ($\xi_o = 0$) para el estado en el que sólo tenemos reactivos se obtiene

$$\frac{N_{N_2} - 1}{-1} = \xi \quad \frac{N_{H_2} - 3}{-3} = \xi \quad \frac{N_{NH_3}}{2} = \xi \quad (3.46)$$

de donde

$$N_{N_2} = -\xi + 1 \quad N_{H_2} = -3\xi + 3 \quad N_{NH_3} = 2\xi \quad (3.47)$$

- El número de moles totales será $N = -\xi + 1 - 3\xi + 3 + 2\xi = -2\xi + 4$ por lo que las fracciones molares en el equilibrio están dadas por

$$x_{N_2} = \frac{N_{N_2}}{N} = \frac{-\xi + 1}{4 - 2\xi} \quad x_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{N} = \frac{-3\xi + 3}{4 - 2\xi} \quad x_{NH_3} = \frac{N_{NH_3}}{N} = \frac{2\xi}{4 - 2\xi}$$

- La solución de la ecuación que iguala la fracción molar de H_2 dada por el enunciado del problema nos da

$$x_{H_2} = \frac{-3\xi + 3}{4 - 2\xi} = 0.50 \quad (3.48)$$

de donde deducimos un valor del grado de avance $\xi = 0.5$ lo que nos da para las restantes fracciones molares

$$x_{N_2} = \frac{-0.5 + 1}{4 - 1} \approx 0.166 \quad x_{NH_3} = \frac{2 \times 0.5}{4 - 1} \approx 0.33 \quad (3.49)$$

es decir, el equilibrio se alcanza con un 50% de H_2 un 17% de N_2 y un 33% de NH_3

Capítulo 4

Condiciones de equilibrio y equilibrio de fases

4.1 Objetivos

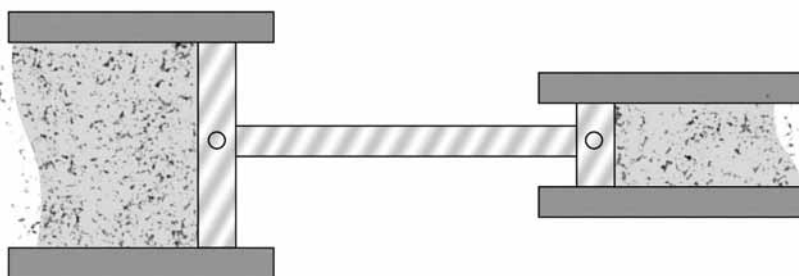
- Comprender la aplicación de las condiciones de equilibrio de fases.
- Comprender la aplicación de la regla de las fases.
- Familiarizarse con la utilización de la Ecuación de Clausius-Clapeyron.
- Comprender la resolución de procesos en la región de saturación.



Benoit-Paul-Emile Clapeyron (1799-1864). Ingeniero de minas francés que se especializó en el diseño de locomotoras y ferrocarriles. En 1824 publicó su “Memoria sobre la potencia motriz del calor”, en la que expresaba de una forma analítica las ideas desarrolladas por Sadi Carnot diez años antes y que fue una obra clave para el nacimiento de la Termodinámica como rama de la Ciencia.

4.2 Problemas

- 4-1) Dos cilindros conteniendo un determinado fluido se encuentran conectados por un pistón diatermo de la forma que indica la figura. Suponiendo despreciables los efectos del entorno (el sistema se encuentra aislado) determinar las condiciones de equilibrio del sistema.



**Método: Plantear las condiciones de equilibrio teniendo en cuenta la ligadura que la presencia del pistón supone para los volúmenes del fluido contenido en ambos cilindros.*

- Consideremos un estado de equilibrio del sistema, el fluido en cada cilindro estará caracterizado por su energía interna, volumen y número de moles. Denotemos con superíndice (1) las variables del fluido en el primer cilindro y con superíndice (2) las variables del segundo.
- Variables que describen el subsistema $\sum_1$
 - Energía interna, $U^{(1)}$
 - Coordenadas de trabajo: Volumen $V^{(1)}$
 - Número de moles $N^{(1)}$
 - Análogamente el subsistema $\sum_2$ estará descrito por su energía interna $U^{(2)}$, volumen $V^{(2)}$ y número de moles $N^{(2)}$.
- Las ligaduras a las que está sometido el sistema son:
 - El sistema total está aislado

$$U^{(1)} + U^{(2)} = cte \quad (4.1)$$

- El número de moles en cada cilindro es constante

$$N^{(1)} = cte \quad N^{(2)} = cte \quad (4.2)$$

- Los volúmenes aparecen ligados por la restricción de que la longitud total de ambos cilindros más el pistón es constante. Si denotamos por L_1 y L_2 las longitudes de la región de ambos cilindros ocupada por el fluido y por L la longitud del pistón, la correspondiente ligadura estaría escrita de la forma

$$L_1 + L_2 + L = cte \quad (4.3)$$

- En términos de los volúmenes y teniendo en cuenta que en cada cilindro $V^{(i)} = L_i A^{(i)}$ siendo $A^{(i)}$ su sección, escribimos

$$\frac{V^{(1)}}{A^{(1)}} + \frac{V^{(2)}}{A^{(2)}} + L = cte \quad (4.4)$$

- En un proceso virtual desde el estado de equilibrio la variación primera de la entropía $dS = dS^{(1)} + dS^{(2)}$ en términos de las variables de cada uno de los subsistemas está dada por

$$dS = \sum_{j=1}^2 \frac{1}{T^{(j)}} dU^{(j)} + \frac{P^{(j)}}{T^{(j)}} dV^{(j)} - \frac{\mu^{(j)}}{T^{(j)}} dN^{(j)} \quad (4.5)$$

ahora bien, por las condiciones de ligadura

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \quad dN^{(2)} = dN^{(1)} = 0 \quad \frac{dV^{(1)}}{A^{(1)}} = -\frac{dV^{(2)}}{A^{(2)}} \quad (4.6)$$

Por tanto podemos elegir como variables no ligadas la energía interna y el volumen del primer sistema ya que las del segundo sistema pueden ponerse en términos de las del primero.

- En estas condiciones la variación de entropía en términos de las variables independientes $U^{(1)}, V^{(1)}$ está dada por

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{A^{(2)} P^{(2)}}{A^{(1)} T^{(2)}} \right) dV^{(1)} \quad (4.7)$$

Como en virtud del principio de entropía máxima en un proceso virtual desde el equilibrio $dS = 0$ independientemente de los valores de $dU^{(1)}$ y $dV^{(1)}$, los coeficientes de dichas variaciones deben ser nulos por lo que

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) = 0 & \Rightarrow T^{(1)} = T^{(2)} \\ \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{A^{(2)} P^{(2)}}{A^{(1)} T^{(2)}} \right) = 0 & \Rightarrow A^{(1)} P^{(1)} = A^{(2)} P^{(2)} \end{aligned}$$

- Es decir en el equilibrio existe igualdad de temperaturas, mientras que las presiones están en relación inversa a sus secciones, es decir si un cilindro tiene mitad de sección que el otro su presión será el doble.

4-2) **Obtener las condiciones de equilibrio para una gota de agua en equilibrio con su vapor, teniendo en cuenta el efecto de la tensión superficial. (Supóngase la gota esférica).**

**Método: Plantear las condiciones de equilibrio teniendo en cuenta la contribución a la energía interna debida a la tensión superficial y la ligadura entre el volumen y la superficie de la gota.*

- Consideremos un estado de equilibrio de un sistema aislado constituido por una gota de agua en equilibrio con vapor de agua.
 - Las variables que describen a la gota de agua (subsistema $\sum_1$) son:
 - * Entropía $S^{(1)}$
 - * Coordenadas de trabajo: Volumen $V^{(1)}$, Superficie $A^{(1)}$
 - * Número de moles $N^{(1)}$
 - Las variables que describen al vapor de agua (subsistema $\sum_2$) son:
 - * Entropía $S^{(2)}$
 - * Coordenadas de trabajo: Volumen $V^{(2)}$
 - * Número de moles $N^{(2)}$.
 - Aplicaremos al sistema las condiciones del principio de energía interna mínima.

"El estado de equilibrio del sistema es un estado de mínima energía interna de entre todos los estados de igual entropía compatibles con las restantes ligaduras a que esté sometido el sistema."

- Condiciones de ligadura:

$$S^{(1)} + S^{(2)} = cte \quad V^{(1)} + V^{(2)} = cte \quad N^{(1)} + N^{(2)} = cte$$

- El área de la gota no es una variable independiente del volumen, la relación que existe entre ambas viene dada por:

$$A = 4\pi r^2 \quad V^{(1)} = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (4.8)$$

es decir

$$dA = 8\pi r dr \quad dV^{(1)} = 4\pi r^2 dr \quad (4.9)$$

con lo que

$$dA = \frac{2}{r} dV^{(1)} \quad (4.10)$$

- El principio de energía interna mínima establece que en todo proceso virtual a $S = cte$ desde el estado de equilibrio el primer término en el desarrollo de ΔU , es nulo ($dU = 0$) por lo que se tiene

$$dU = T^{(1)}dS^{(1)} - P^{(1)}dV^{(1)} + \sigma dA + \mu^{(1)}dN^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} + \\ - P^{(2)}dV^{(2)} + \mu^{(2)}dN^{(2)} = 0 \quad (4.11)$$

y atendiendo a las condiciones de ligadura

$$dS^{(2)} = -dS^{(1)} \quad dV^{(2)} = -dV^{(1)} \quad dA = \frac{2}{r}dV^{(1)} \quad dN^{(1)} = -dN^{(2)}$$

con lo que la expresión (4.11) se reduce a

$$dU = \left(T^{(1)} - T^{(2)}\right)dS^{(1)} - \left(P^{(1)} - P^{(2)} - \frac{2\sigma}{r}\right)dV^{(1)} + \\ + \left(\mu^{(1)} - \mu^{(2)}\right)dN^{(1)} = 0 \quad (4.12)$$

siendo $S^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}$, variables independientes. Por lo tanto las condiciones de equilibrio son

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (4.13)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} + \frac{2\sigma}{r} \quad (4.14)$$

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \quad (4.15)$$

- Observamos que la temperatura es la misma en el interior de la gota que en el exterior, pero no ocurre lo mismo con la presión. La igualdad de los potenciales químicos debemos interpretarla de la siguiente forma:

$$\mu^{(1)}\left(T, P^{(2)} + \frac{2\sigma}{r}\right) = \mu^{(2)}(T, P^{(2)}) \quad (4.16)$$

Observamos que:

- A medida que aumenta el radio de la gota la diferencia de presiones exterior e interior se hace menor y el efecto de la tensión superficial es despreciable.
- Fijada una presión exterior $P^{(2)}$ existe un valor r del radio de las gotas de líquido que hace que éste se mantenga en equilibrio.

- **Ejercicio adicional:**

- Discutir cómo varía el potencial químico de la gota con su radio, y teniendo en cuenta que la materia fluye de la región de mayor a la de menor potencial químico discutir que ocurre si una gota tiene un radio mayor o menor que el radio de equilibrio.

-
- 4-3) En las condiciones del problema anterior encontrar el valor del radio de una gota de agua que se mantiene en equilibrio con su vapor a la temperatura de $T = 20^\circ C$ con una presión parcial del vapor de agua $P^{(2)} = 20 \text{ mmHg}$ siendo la presión de saturación para dicha temperatura $P^{(0)} = 17.5 \text{ mmHg}$ y el coeficiente de tensión superficial del agua $\sigma = 0.0728 \text{ J m}^{-2}$
-

*Método: comparar el valor obtenido en el equilibrio $\mu^{(1)}(T, P^{(2)} + \frac{2\sigma}{r}) = \mu^{(2)}(T, P^{(2)})$ con el valor obtenido para una cantidad grande de agua $r \rightarrow \infty$

- El estudio de las condiciones de equilibrio de una gota de agua con su vapor a una presión exterior $P^{(2)}$ teniendo en cuenta los efectos de la tensión superficial nos lleva a que la presión en el interior $P^{(1)}$ está dada por $P^{(1)} = P^{(2)} + \frac{2\sigma}{r}$ y que entre los potenciales químicos se tiene la relación:

$$\mu_1^{(l)}(T, P^{(2)} + \frac{2\sigma}{r}) = \mu_1^{(v)}(T, P^{(2)}) \quad (4.17)$$

Para obtener una forma explícita del radio de la gota podemos comparar el caso anterior (r finito) con el caso $r \rightarrow \infty$ es decir una cantidad grande de líquido, para el que se obtiene

$$\mu_1^{(l)}(T, P^{(0)}) = \mu_1^{(v)}(T, P^{(0)}) \quad (4.18)$$

donde $P^{(0)}$ es la presión de equilibrio líquido vapor cuando los efectos de la tensión superficial son despreciables.

- Restando ambas expresiones

$$\mu_1^{(l)}(T, P^{(2)} + \frac{2\sigma}{r}) - \mu_1^{(l)}(T, P^{(0)}) = \mu_1^{(v)}(T, P^{(2)}) - \mu_1^{(v)}(T, P^{(0)}) \quad (4.19)$$

y teniendo en cuenta que al ser

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \quad (4.20)$$

podemos escribir

$$\mu(T, P) - \mu(T, P') = \int_{P'}^P v(T, P) dP \quad (4.21)$$

Por tanto la expresión (4.19) se puede poner como

$$\int_{P^{(0)}}^{P^{(2)} + \frac{2\sigma}{r}} v^{(l)}(T, P) dP = \int_{P^{(0)}}^{P^{(2)}} v^{(v)}(T, P) dP \quad (4.22)$$

donde $v^{(l)}$ y $v^{(v)}$ son los respectivos volúmenes molares del líquido y del vapor.

- Para la fase líquida el volumen molar $v^{(l)}(T, P)$ no varía demasiado con la presión por tanto puede considerarse constante, y para la fase de vapor podemos tomar la aproximación de gas ideal

$$v^{(v)}(T, P) = \frac{RT}{P} \quad (4.23)$$

con lo que (4.22) queda

$$\left(P^{(2)} + \frac{2\sigma}{r} - P^{(0)} \right) v^{(l)}(T, P^{(0)}) = RT \ln \frac{P^{(2)}}{P^{(0)}} \quad (4.24)$$

de donde podemos despejar r en términos de la presión $P^{(2)}$, la presión $P^{(0)}$ de saturación para una gran cantidad de líquido a esa temperatura, el volumen molar del líquido $v^{(l)}$, el coeficiente de tensión superficial σ , y la temperatura T obteniendo

$$r = -2 \frac{\sigma v^{(l)}}{v^{(l)}(P^{(2)} - P^{(0)}) - RT \ln \frac{P^{(2)}}{P^{(0)}}} \quad (4.25)$$

- Numéricamente

$$\sigma = 0.0728 \text{ J m}^{-2}$$

$$\rho^{(l)} = 1 \text{ g cm}^{-3} \times 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3} = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

$$v^{(l)} = \frac{M}{\rho^{(l)}} = \frac{18 \text{ g mol}^{-1} \times 10^{-3} \text{ kg g}^{-1}}{10^3 \text{ kg m}^{-3}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$P^{(2)} = 20 \text{ mmHg} \times \frac{1}{760 \text{ mmHg atm}^{-1}} \times 101.3 \times 10^3 \text{ Pa atm}^{-1} = 2665.8 \text{ Pa}$$

$$P^{(0)} = 17.5 \text{ mmHg} \times \frac{1}{760 \text{ mmHg atm}^{-1}} \times 101.3 \times 10^3 \text{ Pa atm}^{-1} = 2332.6 \text{ Pa}$$

$$T = (20 + 273.15) = 293.15 \text{ K}$$

$$v(P^{(2)} - P^{(0)}) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \times 333.2 \text{ Pa} = 5.9976 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1}$$

$$RT \ln \frac{P^{(2)}}{P^{(0)}} = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293.15 \text{ K} \times \ln \frac{2665.8 \text{ Pa}}{2332.6 \text{ Pa}} = 325.42 \text{ J mol}^{-1}$$

- Por tanto para el radio se obtiene

$$r = -2 \frac{0.0728 \text{ J m}^{-2} \times 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{5.9976 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} - 325.42 \text{ J mol}^{-1}} = 8.05 \times 10^{-9} \text{ m} \quad (4.26)$$

es decir, el radio en equilibrio de la gota de agua es de unos pocos nanómetros.

- 4-4) El punto de ebullición normal del butano es de $T_o = -0.5^\circ C$. Teniendo en cuenta que el calor de vaporización es de $l_v = 23.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ estimar la presión de vapor de una botella de butano a la temperatura de $25^\circ C$. Un mechero de butano se lleva en el bolsillo adquiriendo un valor de la temperatura próximo a la temperatura corporal $37^\circ C$. Calcular la presión en el interior del mechero.

*Método: Aplicación directa de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

- La ecuación de Clausius-Clapeyron para el caso de la vaporización se escribe de la forma

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_v P}{RT^2} \quad (4.27)$$

donde l_v es el calor de vaporización y R la constante de los gases.

- Si suponemos que el calor latente es constante e integramos entre dos estados sobre la curva de equilibrio de fases $B_o(P_o, T_o)$ y $B(P, T)$ llegamos a

$$\ln \left(\frac{P}{P_o} \right) = -\frac{l_{12}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (4.28)$$

- Con los datos numéricos aportados por el problema

$$-\frac{l_{12}}{R} = -\frac{23.4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = -2814.5 \text{ K} \quad (4.29)$$

$$\frac{l_{12}}{R} \frac{1}{T_o} = \frac{2814.5 \text{ K}}{272.65 \text{ K}} = 10.323 \quad (4.30)$$

- Por tanto podemos establecer que la variación de la presión de vapor del butano con la temperatura puede escribirse de la forma

$$P = P_o \exp \left(-2814.5 \text{ K} \frac{1}{T} + 10.323 \right) \quad (4.31)$$

que nos ofrece para los casos $T = 298.15 \text{ K}$ ($25^\circ C$)

$$P = 1 \text{ atm} \times \exp \left(-2814.5 \text{ K} \frac{1}{298.15 \text{ K}} + 10.323 \right) = 2.42 \text{ atm}$$

y para $T = 310.15 \text{ K}$ ($37^\circ C$)

$$P = 1 \text{ atm} \times \exp \left(-2814.5 \text{ K} \frac{1}{310.15 \text{ K}} + 10.323 \right) = 3.48 \text{ atm}$$

- 4-5) El carbonato cálcico se presenta en la naturaleza en dos fases sólidas diferentes: la calcita y la aragonita de densidades respectivas $\rho_{calcita} = 2.71 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{aragonita} = 2.93 \text{ g/cm}^3$. Medidas de las capacidades caloríficas nos permiten encontrar la entropía de ambas fases $s_{calcita} = 0.222 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $s_{aragonita} = 0.212 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. A la temperatura $T = 25^\circ \text{C}$ ambas fases coexisten a la presión $P = 3737 \text{ bar}$. ¿Cuál es el aumento de presión por cada grado de aumento de temperatura a lo largo de la curva de coexistencia?.

*Método: Aplicación directa de la Ecuación de Clausius Clapeyron

- El problema es una aplicación directa de la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}} \quad (4.32)$$

- Si tomamos como fase (2) la calcita y por fase (1) la aragonita y teniendo en cuenta la relación entre volumen molar y densidad $v = \frac{M}{\rho}$ los respectivos volúmenes molares serán

$$v^{(2)} = \frac{100 \text{ g mol}^{-1}}{2.93 \text{ g cm}^{-3}} = 36.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3} = 36.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$v^{(1)} = \frac{100 \text{ g mol}^{-1}}{2.71 \text{ g cm}^{-3}} = 34.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3} = 34.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

y las correspondientes entropías

$$s^{(2)} = 0.222 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 4.18 \text{ J cal}^{-1} \times 100 \text{ g mol}^{-1} = 92.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$s^{(1)} = 0.212 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 4.18 \text{ J cal}^{-1} \times 100 \text{ g mol}^{-1} = 88.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Sustituyendo en la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{92.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 88.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{36.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} - 34.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 1.5 \times 10^6 \text{ Pa K}^{-1} \quad (4.33)$$

donde hemos tenido en cuenta que $\text{J m}^{-3} = \text{N m}^{-2} = \text{Pa}$. Por tanto, como $1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar}$

$$\frac{dP}{dT} = 15 \text{ bar K}^{-1} \quad (4.34)$$

- Es decir la presión aumenta 15 bar por cada grado, por lo que si la temperatura aumenta 1°C ($= 1 \text{ K}$) la presión aumenta de 3737 a 3752 bar.

-
- 4-6) Se discute si entre los diferentes factores que afectan a la profundidad de la capa de hielo en los mares polares la variación de la temperatura de fusión con la presión debido a la profundidad es un factor relevante. Analizar este hecho calculando la variación de la temperatura de fusión del agua con la profundidad teniendo en cuenta que la densidad del hielo a $0^\circ C$ es de $0.917 g/cm^3$ y la del agua es $0.9998 g/cm^3$ y el calor latente de fusión del hielo es $80 cal/g$.
-

**Método: Calcular la variación de presión con la profundidad y aplicar la ecuación de Clapeyron.*

- Asumiremos que la presión a una determinada profundidad está dada por la expresión hidrostática $P = P_o + \rho g z$ donde P_o es la presión en la superficie
- Así pues, la variación de la presión con la profundidad está dada por

$$\frac{dP}{dz} = \rho g \quad (4.35)$$

- La variación de la temperatura de fusión con la presión nos viene dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v^{(2)} - v^{(1)})}{l_f} \quad (4.36)$$

donde $v^{(2)}, v^{(1)}$ son los respectivos volúmenes molares del agua y del hielo, y l_f es el calor latente de fusión. Por tanto la variación de la temperatura de fusión con la profundidad podemos escribirla como

$$\frac{dT}{dz} = \frac{dT}{dP} \frac{dP}{dz} \quad (4.37)$$

- Analicemos en primer lugar la variación de la temperatura de fusión con la presión a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron. La relación entre volumen molar y densidad la escribimos de la forma $v = \frac{V}{N} = \frac{V}{\frac{M}{m}} = \frac{M}{\rho}$ donde M es la masa molecular.

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T M (\frac{1}{\rho^{(2)}} - \frac{1}{\rho^{(1)}})}{l_f} \quad (4.38)$$

El calor latente en esta fórmula es el calor latente molar, ahora bien, el enunciado del problema nos da el calor latente específico (por unidad de masa), la relación entre ambos está escrita de la forma

$$\tilde{l}_f (cal g^{-1}) \times M (g mol^{-1}) = l_f (cal mol^{-1}) \quad (4.39)$$

por lo que en la ecuación anterior podemos poner

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T (\frac{1}{\rho^{(2)}} - \frac{1}{\rho^{(1)}})}{\tilde{l}_f} \quad (4.40)$$

- Numéricamente el calor latente

$$\tilde{l}_f = 80 \text{ cal } g^{-1} = 80 \text{ cal } g^{-1} \times 4.18 \text{ J cal}^{-1} \times 1000 \text{ g kg}^{-1} = 334.4 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}$$

- Las respectivas densidades

$$\rho^{(s)} = 0.917 \text{ g cm}^{-3} \times 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3} = 917 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\rho^{(l)} = 0.9998 \text{ g cm}^{-3} \times 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3} = 999.8 \text{ kg m}^{-3}$$

- Así pues, sustituyendo datos

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(\frac{1}{999.8 \text{ kg m}^{-3}} - \frac{1}{917 \text{ kg m}^{-3}})}{334.4 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}} \quad (4.41)$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{(\frac{1}{999.8 \text{ kg m}^{-3}} - \frac{1}{917 \text{ kg m}^{-3}})}{334.4 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}} = (-2.7007 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}) \times T \quad (4.42)$$

- Para el punto triple esta expresión nos ofrece una pendiente

$$\frac{dT}{dP} = -7.38 \times 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1} = -7.47 \times 10^{-3} \text{ K atm}^{-1} \quad (4.43)$$

que también podemos poner como

$$\frac{dP}{dT} = -1.3555 \times 10^7 \text{ Pa K}^{-1} = 133.8 \text{ atm K}^{-1} \quad (4.44)$$

- Suponiendo que esta pendiente no varía demasiado con la temperatura, la variación de la presión con la profundidad $\frac{dP}{dz} = \rho g$ nos viene dada por

$$\frac{dP}{dz} = 999.8 \text{ kg m}^{-3} \times 9.81 \text{ m s}^{-2} = 9808 \text{ Pa m}^{-1} \quad (4.45)$$

por tanto

$$\frac{dT}{dz} = \frac{dT}{dP} \frac{dP}{dz} = -7.38 \times 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1} \times 9808 \text{ Pa m}^{-1} = -0.7 \times 10^{-3} \text{ K m}^{-1}$$

Es decir, que la variación predicha de la temperatura de fusión es de 0.7 K por cada kilómetro de profundidad.

-
- 4-7) La regla de Trouton establece que la variación de entropía en un proceso de vaporización para un fluido en el que las interacciones moleculares no son demasiado intensas está dada por $s^{(v)} - s^{(l)} = 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Estimar el calor latente de vaporización y obtener una ecuación para la curva de equilibrio líquido vapor para una sustancia que verifique esta regla.
-

**Método: Relacionar el calor latente con la variación de entropía e integrar la ecuación de Clausius-Clapeyron.*

- El calor latente de vaporización está dado por

$$l_v = T_o (s^{(v)} - s^{(l)}) \quad (4.46)$$

donde T_o es la temperatura de ebullición y $s^{(v)}$ y $s^{(l)}$ son las entropías molares del vapor y del líquido respectivamente.

- Si aplicamos la regla de Trouton nos queda

$$l_v = 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times T_o \quad (4.47)$$

- Sustituyendo esta expresión en la ecuación de Clausius-Clapeyron e integrando llegamos a:

$$\ln \left(\frac{P}{P_o} \right) = - \frac{88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times T_o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (4.48)$$

y tomando el valor de $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $P_o = 1 \text{ atm}$ llegamos a

$$P = \exp(10.585 \left(1 - \frac{T_o}{T} \right)) \quad (4.49)$$

donde la presión está dada en atmósferas.

- En el caso del agua $T_o = 373.15 \text{ K}$ por lo que

$$P = \exp(10.585 - \frac{3949.8}{T}) \quad (4.50)$$

siendo T la temperatura en Kelvin

- 4-8) En el caso de la sublimación y la vaporización, la variación del calor latente con la temperatura puede ponerse de la forma

$$\left(\frac{dl_v}{dT}\right)_{sat} = c_p^{(v)} - c_p^{(l)}$$

donde $c_p^{(v)}$ y $c_p^{(l)}$ son las respectivas capacidades caloríficas a presión constante del vapor y de la fase condensada (líquido o sólido) y $()_{sat}$ denota que la derivada tiene lugar sobre la correspondiente curva de equilibrio de fases. En el punto triple del agua ($T = 273.16 K$, $P = 4.58 mmHg$) el calor latente de vaporización $l_v = 2.5 \times 10^6 J kg^{-1}$ y las correspondientes capacidades caloríficas son $c_p^{(l)} = 4218 J kg^{-1} K^{-1}$ y $c_p^{(v)} = 1850 J kg^{-1} K^{-1}$. Encontrar una ecuación para la dependencia de la presión de vapor del agua con la temperatura considerando la variación del calor latente con la temperatura.

**Método: Obtener una dependencia lineal del calor latente con la temperatura y sustituir en la Ecuación de Clausius-Clapeyron.*

- Si la derivada del calor latente está dada por

$$\left(\frac{dl_v}{dT}\right)_{sat} = c_p^{(v)} - c_p^{(l)} \quad (4.51)$$

suponiendo que las capacidades caloríficas son constantes en el intervalo de temperaturas objeto de estudio integrando la expresión anterior podemos poner

$$l_v(T) = l_v(T_o) + (c_p^{(v)} - c_p^{(l)})(T - T_o) \quad (4.52)$$

Es decir el calor latente tiene una dependencia con la temperatura de la forma

$$l_v(T) = A + BT \quad (4.53)$$

donde

$$A = l_v(T_o) - (c_p^{(v)} - c_p^{(l)})T_o \quad (4.54)$$

$$B = (c_p^{(v)} - c_p^{(l)}) \quad (4.55)$$

- Si sustituimos esta expresión en la ecuación de Clausius-Clapeyron e integramos

$$\int_{T_o}^T \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} dT = \int_{T_o}^T \frac{A + BT}{RT^2} dT \quad (4.56)$$

llegamos a

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = -\frac{A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right) + \frac{B}{R} \ln \frac{T}{T_o} \quad (4.57)$$

que podemos desglosar como

$$\ln \left(\frac{P}{P_o} \right) = -\frac{A}{R} \frac{1}{T} + \frac{B}{R} \ln T + \frac{A}{RT_o} - \frac{B}{R} \ln T_o \quad (4.58)$$

- En nuestro caso con los valores numéricos del enunciado del problema

$$c_p^{(v)} - c_p^{(l)} = (1850 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} - 4218 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -2368.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- $A = 2.5 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1} - (-2368.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) 273.16 \text{ K} = 3146 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}$

$$A = 3146 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \times 18 \text{ g mol}^{-1} \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} = 56.64 \text{ J mol}^{-1}$$

$$B = (1850 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} - 4218 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 18 \text{ g mol}^{-1} \times 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} = -42.624 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\frac{A}{R} = 6813 \text{ K}$$

$$\frac{B}{R} = 5.1268$$

$$\frac{A}{RT_o} - \frac{B}{R} \ln T_o = 24.941 + 28.757 = 53.69$$

- Por tanto la ecuación buscada, dada la presión en *mmHg* corresponde a:

$$P = 4.58 \exp \left(-6813 \frac{1}{T} - 5.12 \ln T + 53.69 \right) \quad (4.59)$$

- **Ejercicio adicional.**

- Contrastar la expresión obtenida con el valor tabulado de $P = 17.5 \text{ mmHg}$ a $T = 20^\circ \text{C}$ y de 23.75 mmHg a 25°C , y con los valores que se hubieran obtenido en el supuesto de que se considerara el calor latente constante e igual al valor en el punto triple.



Las propiedades de la condensación del vapor, así como otro buen número de magnitudes experimentales, entre ellas las desviaciones del comportamiento de gas ideal, fueron ampliamente estudiadas por el francés Henri-Victor Regnault (1810-1878) quien además fue uno de los pioneros en la técnica de la fotografía.

-
- 4-9) Vapor de agua saturado a la temperatura de $T_1 = 150^\circ C$ y presión $P_1 = 4.758 \text{ bar}$ se expande adiabática y reversiblemente en una turbina hasta que su presión desciende a la presión atmosférica $P_2 = 1.013 \text{ bar}$ ($T = 100^\circ C$). Calcular la fracción de vapor que se condensa. En el estado inicial la entropía del vapor saturado $s_1^{(v)}(150^\circ C) = 6.8379 \text{ kJ kg}^{-1} K^{-1}$ y en el estado final $s_2^{(v)}(100^\circ C) = 7.3549 \text{ kJ kg}^{-1} K^{-1}$ mientras que para el líquido saturado $s_1^{(l)}(150^\circ C) = 1.8418 \text{ kJ kg}^{-1} K^{-1}$, $s_2^{(l)}(100^\circ C) = 1.3069 \text{ kJ kg}^{-1} K^{-1}$
-

**Método: Observar que el proceso es isoentrópico y calcular las variaciones de entropía.*

- El proceso de expansión es isoentrópico por lo tanto en el estado final la entropía será igual a la entropía del estado inicial. Observamos que a $100^\circ C$ la entropía del vapor saturado es mayor que la entropía del estado inicial (vapor saturado a $150^\circ C$) por tanto en éste parte del vapor debe estar condensado y por tanto hay una coexistencia de líquido y vapor.
- Si denotamos por $m^{(l)}$ la fracción de masa de vapor que se condensa en la expansión, la entropía en el estado final debe ser

$$s_2 = m^{(l)} s_2^{(l)} + (1 - m^{(l)}) s_2^{(v)} \quad (4.60)$$

la cual debe ser igual a la entropía en el estado inicial, que corresponde al estado de vapor saturado

$$s_1 = s_1^{(v)} \quad (4.61)$$

- Así pues planteamos

$$s_1^{(v)} = m^{(l)} s_2^{(l)} + (1 - m^{(l)}) s_2^{(v)} \quad (4.62)$$

- Numéricamente

$$6.8379 \text{ kJ kg}^{-1} K^{-1} = m^{(l)} 1.3069 \text{ kJ kg}^{-1} K^{-1} + (1 - m^{(l)}) 7.3549 \text{ kJ kg}^{-1} K^{-1}$$

que nos da la solución

$$m^{(l)} = 0.09 \quad (4.63)$$

- Es decir el 9% del vapor de agua se condensa en la expansión.
- **Ejercicio adicional.**
 - Comparar el valor de la entropía del líquido saturado a la temperatura $T^{(2)}$ con el valor calculado en términos del correspondiente a la temperatura $T^{(1)}$ suponiendo que el calor específico del agua saturada es constante $c_p = 1 \text{ cal g}^{-1} K^{-1}$

-
- 4-10) Se conecta una bomba de vacío sobre un recipiente adiabático que contiene inicialmente 500 g de agua a 100°C. Mediante la acción de la bomba el descenso de presión provoca la evaporación del agua y por tanto la masa que permanece en el recipiente se enfría. Teniendo en cuenta que el calor latente de vaporización del agua es $l_v(\text{cal/g}) = 798.21 - 0.7T$ donde T es la temperatura Kelvin, determínese la masa de agua que queda en el calorímetro cuando la temperatura alcanza el punto triple $t = 0.1^\circ\text{C}$.
-

**Método: Considerar que el proceso de evaporación es isoentrópico y relacionar las correspondientes variaciones de entropía en cada etapa infinitesimal.*

- El proceso de bombeo podemos modelizarlo de la forma siguiente: Un pistón en contacto con el líquido se desplaza aumentando el volumen disponible y provocando la vaporización de una cierta cantidad de líquido. El vapor es extraído del recipiente y se repite de nuevo el proceso.
- Supongamos que en cada movimiento del pistón se evapora una cantidad dm de líquido. Si el proceso es adiabático la variación de entropía es nula. Dicha variación de entropía corresponde a la variación de entropía del líquido $dS^{(l)} = mc_p \frac{dT}{T}$ donde m es la masa, c_p el calor específico a presión constante y dT la variación experimentada de temperatura. Por otra parte la variación de entropía del líquido que pasa a vapor está dada por $dS^{(v)} = -dm \frac{l_v}{T}$ donde l_v es el calor latente específico y $-dm$ representa la fracción de masa vaporizada (dm es la variación de masa del líquido) por lo que podemos escribir la ecuación

$$mc_p \frac{dT}{T} - dm \frac{l_v(T)}{T} = 0 \quad (4.64)$$

que podemos reescribir de la forma

$$c_p \frac{dT}{l_v(T)} = \frac{dm}{m} \quad (4.65)$$

- La ecuación en variables separadas después de integrada conduce a

$$c_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{l_v(T)} = \ln \frac{m_f}{m_i} \quad (4.66)$$

$$1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \int_{373.15}^{273.16} \frac{dT}{(798.21 - 0.7T) \text{ cal g}^{-1}} = \ln \frac{m_f}{500\text{g}} \quad (4.67)$$

de donde obtenemos que la masa final de líquido presente en el calorímetro es $m_f = 419.72 \text{ g}$.

Capítulo 5

Ecuación fundamental y Potenciales Termodinámicos.

5.1 Objetivos

- Familiarizarse con el concepto de ecuación fundamental.
- Obtener a partir de la ecuación fundamental distintas ecuaciones de estado
- Obtener a partir de la ecuación fundamental en una representación la ecuación fundamental en otras representaciones.
- Familiarizarse con el uso de las relaciones entre magnitudes termodinámicas y en particular las relaciones de Maxwell.
- Estudiar las magnitudes asociadas a distintos procesos particulares a partir de la información contenida en la ecuación térmica y las capacidades caloríficas.



Hermann von Helmholtz (1821-1894) fue un médico alemán interesado desde muy pronto por los problemas físicos. Su trabajo “Sobre la conservación de la fuerza (Kraft)” publicado en 1847 es la primera formulación explícita del principio de conservación de la energía.

5.2 Problemas

5-1) La ecuación fundamental de un gas ideal $U = U(S, V, N)$ está dada por:

$$U = U_o + \left(\frac{V}{V_o}\right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_o}\right)^{\frac{c+1}{c}} \exp\left(\frac{1}{Rc} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_o}{N_o}\right)\right) \quad (5.1)$$

- a) Obtener su ecuación energética de estado $U = U(T, V, N)$.
- b) Obtener la ecuación térmica $P = P(T, V, N)$

**Método: a) A partir de $U = U(S, V, N)$ obtener por derivación $T = T(S, V, N)$ y eliminar S entre ambas ecuaciones b) A partir de $U = U(S, V, N)$ obtener por derivación $T = T(S, V, N)$ y $P = P(S, V, N)$ y eliminar S de entre estas últimas ecuaciones para obtener $P = P(T, V, N)$*

- a) Derivando la ecuación fundamental (5.1) respecto de la entropía $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N}$ obtenemos $T = T(S, V, N)$ de la forma:

$$T = \frac{1}{RcN} U_o \left(\frac{V}{V_o}\right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_o}\right)^{\frac{c+1}{c}} \exp\left\{\frac{1}{Rc} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_o}{N_o}\right)\right\} \quad (5.2)$$

La entropía podemos eliminarla dividiendo entre sí las ecuaciones (5.2) y (5.1) con lo que obtenemos

$$\frac{U}{T} = NcR \quad (5.3)$$

o lo que es lo mismo

$$U = NcRT \quad (5.4)$$

- b) Derivando la ecuación fundamental (5.1) respecto del volumen $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V, N}$ llegamos a

$$P = U_o \frac{1}{cV_o} \left(\frac{V}{V_o}\right)^{-\frac{1}{c}-1} \left(\frac{N}{N_o}\right)^{\frac{c+1}{c}} \exp\left(\frac{1}{Rc} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_o}{N_o}\right)\right) \quad (5.5)$$

Para obtener la ecuación térmica $P = P(T, V, N)$ dividimos entre si las expresiones (5.5) y (5.2) resultando

$$\frac{P}{T} = \frac{NR}{V} \quad (5.6)$$

o lo que es lo mismo

$$P = \frac{NRT}{V} \quad (5.7)$$

- 5-2) La radiación electromagnética en una cavidad en equilibrio con las paredes de ésta o radiación del cuerpo negro puede considerarse como un sistema expansivo (gas de fotones) de ecuación fundamental:

$$U = aS^{4/3}V^{-1/3} \quad (5.8)$$

donde a es una constante dada por $a = \left(\frac{3}{4}\right)^{4/3} \left(\frac{c}{4\sigma}\right)^{1/3}$, en la que c es la velocidad de la luz y σ la constante de Stefan Boltzmann. Obtener sus ecuaciones energética $U = U(T, V)$ y térmica $P = P(T, V)$ de estado.

**Método:* a) Obtener $T = T(S, V)$ por derivación de $U = U(S, V)$ y deducir $U = U(T, V)$ eliminando S entre ambas ecuaciones. b) Obtener $T = T(S, V)$ y $P = P(S, V)$ por derivación de $U = U(S, V)$ y deducir $P = P(T, V)$ eliminando S, U entre ambas ecuaciones

- Para obtener $U = U(T, V)$ obtenemos $T = T(S, V)$ derivando (5.8) respecto de S

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{4}{3}aS^{1/3}V^{-1/3} \quad (5.9)$$

Para eliminar S podemos despejarla de (5.8)

$$S = a^{-3/4}V^{1/4}U^{3/4} \quad (5.10)$$

y sustituirla en (5.9)

$$T = \frac{4}{3}a \left(a^{-3/4}V^{1/4}U^{3/4}\right)^{1/3} V^{-1/3} \quad (5.11)$$

llegando a

$$T = \frac{4}{3}a^{3/4}V^{-1/4}U^{1/4} \quad (5.12)$$

de donde

$$U = \left(\frac{3}{4}\right)^4 a^{-3}VT^4 \quad (5.13)$$

sustituyendo el valor de la constante $a^{-3} = \left(\frac{3}{4}\right)^{-4} \left(\frac{c}{4\sigma}\right)^{-1}$ se obtiene

$$\frac{U}{V} = \frac{4\sigma}{c} T^4 \quad (5.14)$$

de donde vemos que la densidad de energía es proporcional a la potencia cuarta de la temperatura.

- Para obtener la ecuación térmica $P = P(T, V)$ derivamos (5.8) respecto de V para obtener $P = P(S, V)$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -aS^{4/3} \left(-\frac{1}{3}V^{-4/3}\right) = \frac{1}{3}aS^{4/3} \left(V^{-4/3}\right) \quad (5.15)$$

Para eliminar S despejamos en (5.9) $S = \left(\frac{3}{4}\right)^3 a^{-3} V T^3$ y sustituimos en (5.15) llegando a

$$P = \frac{1}{3}a \left(\left(\frac{3}{4}\right)^3 a^{-3} V T^3\right)^{4/3} \left(V^{-4/3}\right) \quad (5.16)$$

que queda como

$$P = \frac{1}{3} \left(\frac{3}{4}\right)^4 a^{-3} T^4 \quad (5.17)$$

que teniendo en cuenta que $a^{-3} = \left(\frac{3}{4}\right)^{-4} \frac{4\sigma}{c}$ se llega a

$$P = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4 \quad (5.18)$$

la presión de la radiación del cuerpo negro es únicamente función de la temperatura.

- **Ejercicio adicional.**

- Teniendo en cuenta que la constante de Stefan Boltzmann está dada por $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} J s^{-1} m^{-2} K^{-4}$ y la velocidad de la luz $c = 299.8 \times 10^3 km s^{-1}$ calcular la densidad de energía y presión de radiación para los siguientes casos: Radiación de fondo del universo $T = 2.72 K$, Temperatura media aproximada de la superficie de la tierra $T = 15^\circ C$, Temperatura en la superficie del sol $T = 5.77 \times 10^3 K$

5-3) La ecuación fundamental de un gas ideal está dada por:

$$U = U_o \left(\frac{V}{V_o} \right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_o} \right)^{\frac{c+1}{c}} \exp \left(\frac{1}{Rc} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_o}{N_o} \right) \right) \quad (5.19)$$

- a) Obtener las funciones $S = S(T, V, N)$, $S = S(P, V, N)$, $S = S(T, P, N)$,
 - b) Obtener las capacidades caloríficas a volumen y presión constante y probar la relación de Mayer $c_p - c_v = R$
-

**Método: Combinar entre si las derivaciones de la ecuación fundamental.*

- Para obtener $S = S(T, V, N)$ tenemos en cuenta que por derivación de la ecuación fundamental $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}$ obtenemos $T = T(S, V, N)$ de la forma

$$T = \frac{1}{RcN} U_o \left(\frac{V}{V_o} \right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_o} \right)^{\frac{c+1}{c}} \exp \left\{ \frac{1}{Rc} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_o}{N_o} \right) \right\} \quad (5.20)$$

que teniendo en cuenta que para $U = U_o, V = V_o, N = N_o, T = \frac{1}{Rc} \frac{U_o}{N_o}$ podemos simplificar como

$$T = T_o \left(\frac{V}{V_o} \right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_o} \right)^{\frac{1}{c}} \exp \left\{ \frac{1}{Rc} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_o}{N_o} \right) \right\} \quad (5.21)$$

Sólo nos resta despejar S

$$\frac{S}{N} = \frac{S_o}{N_o} + Rc \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) + R \ln \left(\frac{V}{V_o} \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-1} \right) \quad (5.22)$$

- De forma similar, para obtener $S(P, V, N)$, podemos deducir $P = P(S, V, N)$ por derivación de la ecuación fundamental $P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}$

$$P = U_o \frac{1}{cV_o} \left(\frac{V}{V_o} \right)^{-\frac{1}{c}-1} \left(\frac{N}{N_o} \right)^{\frac{c+1}{c}} \exp \left(\frac{1}{Rc} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_o}{N_o} \right) \right) \quad (5.23)$$

que de forma análoga al caso anterior podemos poner como

$$P = P_o \left(\frac{V}{V_o} \right)^{-\frac{c+1}{c}} \left(\frac{N}{N_o} \right)^{\frac{c+1}{c}} \exp \left(\frac{1}{Rc} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_o}{N_o} \right) \right) \quad (5.24)$$

y despejando S llegamos a:

$$\frac{S}{N} - \frac{S_o}{N_o} = Rc \ln \frac{P}{P_o} + R \ln \left(\left(\frac{V}{V_o} \right)^{c+1} \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-(c+1)} \right) \quad (5.25)$$

- Para obtener $S = S(T, P, N)$ tenemos en cuenta que al dividir (5.21) y (5.24) se tiene

$$\frac{T}{P} = \frac{1}{R} \frac{V}{N} \quad (5.26)$$

con lo que si sustituimos en la expresión (5.22) y tenemos en cuenta que $\frac{V_o}{N_o} = \frac{RT_o}{P_o}$ llegamos a

$$\frac{S}{N} = \frac{S_o}{N_o} + Rc \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) + R \ln \left(\frac{T}{P} \frac{P_o}{T_o} \right) \quad (5.27)$$

que podemos escribir como

$$\frac{S}{N} = \frac{S_o}{N_o} + R(c+1) \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) + R \ln \left(\frac{P_o}{P} \right) \quad (5.28)$$

- Para obtener las capacidades caloríficas a presión y volumen constante tenemos en cuenta que $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ y $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$, lo cual podemos obtener a partir de las ecuaciones $S = S(T, V, N)$ y $S = S(T, P, N)$ deducidas anteriormente.

Así en primer lugar derivando $S(T, V, N)$ en (5.22) llegamos a

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = NRc \quad (5.29)$$

y derivando $S(T, P, N)$ en (5.28) obtenemos

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = NR(c+1) \quad (5.30)$$

de donde sigue trivialmente la relación de Mayer $c_p - c_v = R$ y la siguiente expresión para el índice adiabático

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{c+1}{c} \quad (5.31)$$

- Con estos resultados las ecuaciones deducidas en apartados anteriores pueden ser reescritas de la siguiente forma

$$s = s_o + \ln \left(\frac{T}{T_o} \right)^{c_v} + R \ln \left(\frac{v}{v_o} \right) \quad (5.32)$$

$$s = s_o + \ln \left(\frac{P}{P_o} \right)^{c_v} + \ln \left(\left(\frac{v}{v_o} \right)^{c_p} \right) \quad (5.33)$$

$$s = s_o + \ln \left(\frac{T}{T_o} \right)^{c_p} + R \ln \left(\frac{P_o}{P} \right) \quad (5.34)$$

donde s, v, c_p, c_v representan las magnitudes molares entropía, el volumen, y capacidades caloríficas respectivamente.

-
- 5-4) Utilizar los resultados del problema anterior para obtener los potenciales termodinámicos para un gas ideal.
-

**Método: Para obtener $F = F(T, V, N)$ tener en cuenta $F = U(T, V, N) - TS(T, V, N)$. Seguir idéntico razonamiento para H y G en función de sus respectivas variables naturales.*

- Para obtener la función de Helmholtz $F = U - TS$ reparamos en que de los problemas anteriores hemos obtenido

$$\begin{aligned} u &= c_v T \\ s &= s_o + \ln \left(\frac{T}{T_o} \right)^{c_v} + R \ln \left(\frac{v}{v_o} \right) \end{aligned}$$

por lo que podemos escribir la función de Helmholtz molar $f = u - Ts$ como

$$f(t, v) = c_v T - T \left(s_o + \ln \left(\frac{T}{T_o} \right)^{c_v} + R \ln \left(\frac{v}{v_o} \right) \right) \quad (5.35)$$

Como para $T = T_o, v = v_o$ se tiene $f = c_v T_o - T_o s_o$, deducimos $\frac{f_o}{T_o} = c_v - s_o$ por lo que reagrupando términos llegamos a

$$f(t, v) = f_o \frac{T}{T_o} - T \ln \left(\frac{T}{T_o} \right)^{c_v} - RT \ln \left(\frac{v}{v_o} \right) \quad (5.36)$$

- Para obtener la función de Gibbs $G = G(T, P, N)$, dada en forma molar por $g = u - Ts + Pv$ reparamos en que

$$\begin{aligned} u &= c_v T \\ s &= s_o + \ln \left(\frac{T}{T_o} \right)^{c_p} + R \ln \left(\frac{P_o}{P} \right) \\ Pv &= RT \end{aligned}$$

por lo que podemos escribir

$$g(T, P) = c_v T - T \left(s_o + \ln \left(\frac{T}{T_o} \right)^{c_p} + R \ln \left(\frac{P_o}{P} \right) \right) + RT \quad (5.37)$$

que teniendo en cuenta que $c_v + R = c_p$ ponemos

$$g(T, P) = c_p T - T \left(s_o + \ln \left(\frac{T}{T_o} \right)^{c_p} + R \ln \left(\frac{P_o}{P} \right) \right) \quad (5.38)$$

y por un razonamiento similar al caso anterior $c_p - s_o = \frac{g_o}{T_o}$ y por tanto

$$g(T, P) = \frac{g_o}{T_o} T - T \ln \left(\frac{T}{T_o} \right)^{c_p} + RT \ln \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (5.39)$$

- Para obtener la entalpía $H = H(P, S, N)$ dada por $H = U + PV$ necesitamos expresar $U = U(P, S, N)$ y $V = V(S, P, N)$ sin embargo, podemos acortar el procedimiento expresando primero U y PV como función de T y luego expresar $T = T(S, P, N)$

$$u = c_v T$$

$$Pv = RT$$

con lo que la entalpía en función de la temperatura está dada por

$$h = u + pv = c_v T + RT = c_p T \quad (5.40)$$

Ahora bien de la expresión obtenida anteriormente $S = S(T, P, N)$ dada por

$$s = s_o + \ln \left(\frac{T}{T_o} \right)^{c_p} + R \ln \left(\frac{P_o}{P} \right) \quad (5.41)$$

podemos despejar T llegando a

$$T = T_o \left(\frac{P_o}{P} \right)^{-\frac{R}{c_p}} \exp \left\{ \frac{1}{c_p} (s - s_o) \right\} \quad (5.42)$$

que sustituida en (5.40) conduce a

$$h(s, P) = c_p T_o \left(\frac{P_o}{P} \right)^{-\frac{R}{c_p}} \exp \left\{ \frac{1}{c_p} (s - s_o) \right\} \quad (5.43)$$

• **Ejercicio adicional:**

- Contrastar estos resultados con los que podrían haber sido obtenidos utilizando las expresiones deducidas de la ecuación de Euler

$$F = PV + \mu N$$

$$H = TS + \mu N$$

$$G = \mu N$$

y la forma del potencial químico obtenida en el problema del capítulo 3.

-
- 5-5) Obtener la ecuación fundamental en la representación de la función de Helmholtz para un gas de fotones de ecuación fundamental energética

$$U = aS^{4/3}V^{-1/3} \quad (5.44)$$

donde a es una constante dada por $a = \left(\frac{3}{4}\right)^{4/3} \left(\frac{c}{4\sigma}\right)^{1/3}$, c es la velocidad de la luz y σ la constante de Stefan Boltzmann.

**Método: Obtener $T = T(S, V)$ por derivación de $U = U(S, V)$ y eliminar S y V entre estas dos ecuaciones y la definición de Función de Helmholtz $F = U - TS$.*

- Si derivamos (5.44) con respecto a la entropía obtenemos

$$T = \frac{4}{3}aS^{1/3}V^{-1/3} \quad (5.45)$$

por lo que nuestro problema se reduce a eliminar S, U de las ecuaciones

$$\begin{aligned} U &= aS^{4/3}V^{-1/3} \\ T &= \frac{4}{3}aS^{1/3}V^{-1/3} \\ F &= U - TS \end{aligned}$$

Esto podemos hacerlo despejando $S = S(T, V)$ en (5.45) lo que nos da

$$S = \left(\frac{3}{4}\right)^3 a^{-3} V T^3 \quad (5.46)$$

- Para obtener $U = U(T, V)$ sustituimos $S = S(T, V)$ en la ecuación fundamental lo que nos lleva al resultado ya obtenido en problemas anteriores

$$U = \left(\frac{3}{4}\right)^4 a^{-3} VT^4 \quad (5.47)$$

- La función de Helmholtz se obtiene sustituyendo $F(T, V) = U(T, V) - TS(T, V)$

$$F = U - TS = \left(\frac{3}{4}\right)^4 a^{-3} VT^4 - T \left(\frac{3}{4}\right)^3 a^{-3} V T^3 = \frac{1}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^3 a^{-3} VT^4 \quad (5.48)$$

que podemos poner teniendo en cuenta el valor de a como

$$F = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4 \quad (5.49)$$

Ecuaciones térmicas de estado.

- Las relaciones que se deducen de los potenciales termodinámicos y las relaciones del cálculo diferencial permiten expresar distintos coeficientes termodinámicos en términos de las capacidades caloríficas y coeficientes deducibles de la ecuación térmica de estado. La ecuación de estado de un fluido puede ser determinada de diferentes maneras. A baja presión la mayoría de los gases aparecen bien descritos por la ecuación del gas ideal

$$Pv = RT \quad (5.50)$$

donde v es el volumen molar.

- La ecuación de Van der Waals describe aparte de las propiedades próximas al comportamiento de gas ideal, la transición de gas a líquido y la existencia del punto crítico

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (5.51)$$

Las constantes a y b son características de cada sustancia, si bien pueden referenciarse a las magnitudes del punto crítico de la forma:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (5.52)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (5.53)$$

- Una ecuación de estado de particular interés es la denominada desarrollo del virial la cual expresa el producto de la presión por el volumen molar en términos de un desarrollo en serie de potencias de $\frac{1}{v}$ o de P .

$$Pv = RT\left(1 + \frac{B_2(T)}{v} + \frac{B_3(T)}{v^2} + \dots\right) \quad (5.54)$$

o bien

$$Pv = RT(1 + B'_2(T)P + B'_3(T)P^2 + \dots) \quad (5.55)$$

Los coeficientes $B_i(T)$ o $B'_i(T)$ son funciones de la temperatura específicas de cada sustancia y pueden determinarse experimentalmente o bien a partir de modelos moleculares.

Con frecuencia estos desarrollos pueden truncarse a partir del primer orden dando lugar a ecuaciones del tipo

$$Pv = RT\left(1 + \frac{B_2(T)}{v}\right) \quad (5.56)$$

$$Pv = RT(1 + B'_2(T)P) \quad (5.57)$$

- Puede probarse que:

- Los coeficientes del virial $B_2(T)$, $B_3(T)$ pueden obtenerse a partir de los $B'_2(T)$, $B'_3(T)$ y viceversa. (Despejar P en el primer desarrollo y sustituir en el segundo, e igualar ambos desarrollos)
- La ecuación de Van der Waals puede ponerse como un caso particular de los desarrollos del virial (Escribirla de la forma $P = \frac{RT}{v(1-\frac{b}{v})} - \frac{a}{v^2}$ y desarrollar el término $\frac{1}{1-\frac{b}{v}}$)

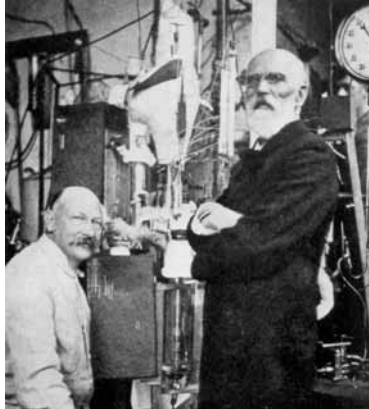
- Existen una amplia variedad de ecuaciones térmicas para fluidos algunas menos usadas como las de Berthelot, Clausius y Dietireci, y otras de uso especializado como las de Redlich Kwong, Beattie-Bridgeman, Benedict-Webb-Rubin, etc.
- Una goma elástica considerada como un sistema monodimensional con la elongación $L - L_o$ (donde L es la longitud y L_o es la longitud en ausencia de tensión), como coordenada de trabajo y la tensión τ como variable conjugada puede describirse en términos de la ecuación térmica:

$$\tau = cT \left(\frac{L}{L_o} - \left(\frac{L_o}{L} \right)^2 \right) \quad (5.58)$$

- Una interfase (superficie de separación entre dos fases) en la cual el área es la coordenada de trabajo y el coeficiente de tensión superficial es la variable conjugada puede describirse en términos de la ecuación térmica de Eötvös

$$\sigma = v^{2/3} k (T_c - T) \quad (5.59)$$

donde v es el volumen molar del fluido, T_c es la temperatura crítica y k una constante característica del mismo. Para el agua $k = 1.03 \text{ erg/K}$; $T_c = 374 \text{ K}$; $v = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$



La consideración de las fuerzas entre las moléculas que forman un fluido llevaron a Johannes van de Waals (1837-1923) a proponer su ecuación de estado. En la figura, de pie junto a Heike Kammerling Onnes (1853-1926) primero en la licuefacción del helio y descubridor de la superconductividad.

- 5-6) Joule y Gay Lussac comprobaron en respectivos experimentos que en una expansión adiabática hacia un volumen inicialmente vacío (expansión libre) no se produce variación de la temperatura. Sin embargo este resultado sólo es exacto si el gas puede considerarse ideal. Evaluar la variación de temperatura que se produciría si el comportamiento del gas fuera el de un gas de Van der Waals.

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (5.60)$$

Analizar cual sería la variación de temperatura si 1 mol de nitrógeno ($a = 0.136 \text{ Pa} \times \text{m}^6 \text{mol}^{-2}$; $b = 38.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$) a 25°C en un recipiente de 5 litros duplica su volumen sobre un recipiente vacío. Supóngase

$$c_v = \frac{5}{2}R.$$

**Método: Expresar la temperatura en términos de las variables conocidas a lo largo del proceso, en este caso volumen y energía interna (permanece constante). Reducir la correspondiente derivada de la temperatura a magnitudes calculables a partir de la ecuación térmica.*

- El problema se reduce a analizar la variación de temperatura en un proceso en el que se produce una cierta variación de volumen. Como el gas se expande adiabáticamente hacia un volumen vacío la variación de energía interna es cero y por tanto el proceso tiene lugar a energía interna constante.
- Podemos pues plantear el problema tomando la temperatura como función del volumen

$$T = T(V, \dots) \quad (5.61)$$

la segunda variable de la que tenemos información es la energía interna, que permanece constante por lo que consideramos

$$T = T(V, U) \quad (5.62)$$

En una etapa infinitesimal del proceso se tiene

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV + \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V dU \quad (5.63)$$

y como éste tiene lugar a energía interna constante ($dU = 0$) esta expresión se reduce a:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV \quad (5.64)$$

- Podemos pues estudiar el proceso analizando el coeficiente $(\frac{\partial T}{\partial V})_U$ que trataremos de reducirlo a magnitudes que puedan determinarse a partir de la ecuación térmica y a las capacidades caloríficas.
- Como la derivada $(\frac{\partial T}{\partial V})_U$ involucra un potencial termodinámico que es la energía interna, la expresamos en términos de derivadas de la misma:

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_U = -\frac{(\frac{\partial U}{\partial V})_T}{(\frac{\partial U}{\partial T})_V} \quad (5.65)$$

- Como V y T no son las variables naturales de la energía interna para evaluar las derivadas $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ y $(\frac{\partial U}{\partial T})_V$ es necesario considerar $U(T, V)$ de la siguiente forma:

$$U = U(S, V) = U(S(T, V), V) \quad (5.66)$$

por tanto

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = (\frac{\partial U}{\partial S})_V (\frac{\partial S}{\partial V})_T + (\frac{\partial U}{\partial V})_S \quad (5.67)$$

y

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_V = (\frac{\partial U}{\partial S})_V (\frac{\partial S}{\partial T})_V \quad (5.68)$$

de donde

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - P \quad (5.69)$$

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V \quad (5.70)$$

- En el segundo de los casos podemos identificar la derivada con la capacidad calorífica a volumen constante

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V = C_v \quad (5.71)$$

y en el primer caso debemos obtener $(\frac{\partial S}{\partial V})_T$

- Para determinar esta derivada reparamos en que V y T son las variables naturales de la función de Helmholtz y como $S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V$ corresponde por tanto a una de las relaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (5.72)$$

con lo que el coeficiente analizado puede escribirse como

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_U = -\frac{T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P}{C_V} \quad (5.73)$$

donde el coeficiente $(\frac{\partial P}{\partial T})_V$ puede determinarse a partir de la ecuación térmica.

- El resultado del problema puede obtenerse integrando la ecuación

$$dT = -\frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P}{C_V} dV \quad (5.74)$$

sin embargo, a efectos de poder integrar, las magnitudes $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ y P deben ser expresadas en función de T y V .

- Así pues ponemos

$$P = -\frac{a}{v^2} + \frac{RT}{(v-b)} \quad (5.75)$$

con lo que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{(v-b)} \quad (5.76)$$

por lo que

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{a}{v^2} \quad (5.77)$$

por tanto la variación de temperatura (5.74) podemos ponerla como

$$dT = -\frac{a}{v^2 c_v} dv \quad (5.78)$$

- Integrando entre un estado inicial (T_o, v_o) y un estado final (T, v) llegamos a

$$T - T_o = \int_{v_o}^v -\frac{a}{v^2 c_v} dv = \frac{a}{c_v} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_o} \right) \quad (5.79)$$

- Si $v = 2v_o$ entonces tenemos

$$T - T_o = -\frac{a}{c_v} \frac{1}{2v_o} \quad (5.80)$$

- Vemos que este resultado reproduce el comportamiento para un gas ideal donde $a = 0$ y por lo tanto el enfriamiento es nulo en este caso.
- Analicemos este resultado numéricamente para el nitrógeno

$$a = 0.136 \text{ Pa } m^6 mol^{-2}$$

$$c_v = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} 8.314 \text{ J } mol^{-1} K^{-1}$$

$$v_o = 5 \text{ l } mol^{-1} \times 10^{-3} m^3 l^{-1} = 5 \times 10^{-3} m^3 mol^{-1}$$

- Por tanto

$$T - T_o = -\frac{0.136 \text{ N } m^{-2} m^6 mol^{-2}}{\frac{5}{2} 8.314 \text{ N } m mol^{-1} K^{-1}} \frac{1}{2 \times 5 \times 10^{-3} m^3 mol^{-1}} = -0.65 \text{ K}$$

- 5-7) La atmósfera es un sistema complejo y en los procesos que tienen lugar en la misma intervienen múltiples efectos no siempre sencillos de analizar. Uno de los factores que intervienen en las partes bajas de la misma son las variaciones de temperatura asociadas al movimiento de convección vertical de las masas de aire. El proceso se puede modelizar como un proceso de expansión adiabática en el que una masa de aire se expande desde la presión a nivel de superficie hasta la presión a una determinada altitud la cual varía según la expresión de la hidrostática $dP = -\rho g dz$. Supuesto comportamiento para el aire de gas ideal de calor específico a presión constante $\bar{c}_p = 1004 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ obtener la variación de la temperatura con la altitud debida a este fenómeno.

**Método: Considerar la relación entre la variación de entropía, temperatura y presión y tener en cuenta que en un proceso adiabático la variación de entropía es nula.*

- Una expansión adiabática implica una variación nula de la entropía $dS = 0$. La variación de la entropía en función de la temperatura y la presión está dada por

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (5.81)$$

ahora bien $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T}$ y por las relaciones de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

- Para el sistema que nos ocupa asumiendo comportamiento ideal $- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{NR}{P}$ o lo que es lo mismo $- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{V}{T}$ por tanto sustituyendo en la expresión (5.81) llegamos a

$$\frac{C_p}{T} dT + \frac{V}{T} \rho g dz = 0 \quad (5.82)$$

teniendo en cuenta que $m = \rho V$ podemos poner

$$C_p dT + mg dz = 0 \quad (5.83)$$

y dividiendo por la masa

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{g}{\bar{c}_p} \quad (5.84)$$

donde $\bar{c}_p$ representa la capacidad calorífica por unidad de masa o calor específico.

- Numéricamente $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$ y $\bar{c}_p = 1004 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ por lo que

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{9.8 \text{ m s}^{-2}}{1004 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}} \approx 9.8 \times 10^{-3} \text{ K m}^{-1} \quad (5.85)$$

es decir la temperatura como consecuencia del movimiento vertical de convección descendiendo aproximadamente 1 K cada 100 metros.

-
- 5-8) Newton calculó una expresión para la velocidad del sonido interpretando que las expansiones y compresiones que tienen lugar al paso del sonido por un gas son isotermas y por lo tanto el gas está sujeto a la Ley de Boyle. Sin embargo los valores calculados subestimaban apreciablemente los resultados experimentales. Laplace revisó la expresión de Newton interpretando que las expansiones y compresiones son adiabáticas obteniendo una expresión más acorde con los resultados experimentales. En general, la interpretación de Laplace conduce a que la velocidad de propagación del sonido por un fluido puede ponerse de la forma

$$c^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S \quad (5.86)$$

donde ρ es la densidad del fluido.

Obtener una expresión para la velocidad del sonido a partir de la expresión anterior asumiendo que el comportamiento del gas es ideal.

**Método: Expresarla como una derivada respecto del volumen y reducir la derivada resultante a expresiones calculables a partir de las capacidades caloríficas y la ecuación térmica.*

- Escribimos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_S \left(\frac{\partial v}{\partial \rho} \right)_S \quad (5.87)$$

- Por una parte

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_S = - \left(\frac{(\frac{\partial S}{\partial v})_P}{(\frac{\partial S}{\partial P})_v} \right) = - \left(\frac{(\frac{\partial S}{\partial T})_P (\frac{\partial T}{\partial v})_P}{(\frac{\partial S}{\partial T})_v (\frac{\partial T}{\partial P})_v} \right) \quad (5.88)$$

ahora bien

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T} \quad (5.89)$$

- Además podemos ver que

$$-\frac{(\frac{\partial T}{\partial v})_P}{(\frac{\partial T}{\partial P})_v} = \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \quad (5.90)$$

por tanto

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_S = \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \quad (5.91)$$

- Por otra parte la densidad $\rho = \frac{m}{V}$ podemos ponerla $\rho = \frac{m}{vN} = \frac{M}{v}$ donde v es el volumen molar y M la masa molecular por lo que

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \rho}\right)_S = -\frac{M}{\rho^2} \quad (5.92)$$

que podemos escribir como

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \rho}\right)_S = -\frac{v^2}{M} \quad (5.93)$$

- Así pues

$$c^2 = -\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \frac{v^2}{M} \quad (5.94)$$

- En términos del coeficiente de compresibilidad isotérmica $K_T = -\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$ y del índice adiabático $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ podemos escribir

$$c^2 = \gamma \frac{1}{K_T} \frac{v}{M} \quad (5.95)$$

- En el caso de un gas ideal $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2}$ con lo que

$$c = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}} \quad (5.96)$$

• **Ejercicio adicional:**

- Comparar los resultados para el argón ($M_{Ar} = 40 \text{ g mol}^{-1}$) y para el aire ($21\%O_2, 79\%N_2, M_{O_2} = 32 \text{ g mol}^{-1}, M_{N_2} = 28 \text{ g mol}^{-1}$).

Newton publicó sus resultados en la primera edición de los Principia (Philosophiae Naturalis Principia Mathematica) en 1687. El valor calculado por Newton fué de 295 m s^{-1} (968 ft s^{-1}) que comparó con los resultados de 183 m s^{-1} obtenido por Roberval, y 450 m s^{-1} obtenido por Mersenne y con sus propias medidas que oscilaban entre 280 y 330 m s^{-1} . Al tiempo de la segunda edición de los Principia en 1713 Halley y Flamsteed habían obtenido un valor experimental más preciso de 348 m s^{-1} un 17% mayor que el valor calculado. Newton rehizo sus cálculos incorporando valores más recientes de las constantes atmosféricas obteniendo 298 m s^{-1} y atribuyó la discrepancia al hecho de que el cálculo sólo tiene en cuenta la velocidad del sonido en el espacio entre las partículas de aire y no a través de las propias partículas, así como a la presencia de otros vapores en el aire los cuales disminuyen su densidad por lo que el valor experimental, según Newton, debía ser mayor que el calculado. Ambas hipótesis quedaron descartadas cuando P. S. Laplace en 1816 (Ann. Chim. Phys. 3,238 (1816)) incorporó el factor multiplicativo del índice adiabático.

-
- 5-9) La ecuación térmica de estado de una goma elástica (elastómetro ideal) de longitud L a la temperatura T y sometida a la tensión τ está dada por

$$\tau = cT \left(\frac{L}{L_o} - \left(\frac{L_o}{L} \right)^2 \right) \quad (5.97)$$

Probar que:

- i) A tensión constante, la goma se contrae ante un aumento de temperatura.
 - ii) A temperatura constante la entropía aumenta con la longitud
 - ii) La goma se calienta cuando se estira adiabáticamente.
 - iii) A temperatura constante, la energía interna no depende de la longitud.
-

**Método: Utilizar las relaciones entre las derivadas parciales de $L(T, \tau)$, $S(T, L)$, $T(L, S)$*

- i) La variación de la longitud con la temperatura manteniendo constante la tensión viene determinada por $L(T, \tau)$

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\tau} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial \tau} \right)_L d\tau \quad (5.98)$$

pero al ser $\tau = cte$ el término $d\tau = 0$ con lo que

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\tau} dT \quad (5.99)$$

Ahora bien

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\tau} = - \frac{\left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_L}{\left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T} = - \frac{c \left(\frac{L}{L_o} - \left(\frac{L_o}{L} \right)^2 \right)}{cT \left(\frac{1}{L_o} + 2 \frac{L_o^2}{L^3} \right)} = - \frac{L (L^3 - L_o^3)}{T (L^3 + 2L_o^3)} < 0 \quad (5.100)$$

Por tanto, si $dT > 0$ entonces $dL < 0$, es decir la goma se contrae si se aumenta la temperatura.

- ii) La variación de entropía con la longitud a temperatura constante está caracterizada por $S = S(T, L)$ con lo que con un razonamiento análogo al apartado anterior llegamos a

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T dL \quad (5.101)$$

Para calcular $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T$ tenemos en cuenta que $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L$ y por tanto usando las relaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial L \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial L}\right) = -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_L \quad (5.102)$$

con lo que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -c \left(\frac{L}{L_o} - \left(\frac{L_o}{L} \right)^2 \right) = -c \frac{L^3 - L_o^3}{L_o L^2} < 0 \quad (5.103)$$

es decir la entropía disminuye con la elongación.

- iii) La variación de temperatura con la elongación en un proceso adiabático podemos caracterizarla por $T = T(L, S)$ con lo que

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S dL \quad (5.104)$$

ahora bien las relaciones entre derivadas parciales nos llevan a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L} \quad (5.105)$$

Para calcular $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L$ tenemos en cuenta que :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L = \frac{C_L}{T} \quad (5.106)$$

por lo que utilizando el valor de $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T$ calculado en el apartado anterior llegamos a:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -\frac{-c \left(\frac{L}{L_o} - \left(\frac{L_o}{L} \right)^2 \right)}{\frac{C_L}{T}} = c (L^3 - L_o^3) \frac{T}{L_o L^2 C_L} > 0 \quad (5.107)$$

es decir, en una elongación adiabática reversible (a entropía constante), la temperatura aumenta con la elongación.

- iv) La dependencia de la energía interna con la temperatura y elongación podemos analizarla a partir de $U = U(S, L) = U(S(T, L), L)$ de donde deducimos que la variación con la elongación a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_L \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_S \quad (5.108)$$

con lo que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_S = -cT \left(\frac{L}{L_o} - \left(\frac{L_o}{L} \right)^2 \right) + \tau = 0 \quad (5.109)$$

Es decir la energía interna de un elastómero ideal es función únicamente de la temperatura.

- 5-10) J. P. Joule y W. Thomson (Lord Kelvin) realizaron un experimento en el que un fluido a alta presión es conducido adiabáticamente a través de un tabique poroso a una región de más baja presión. La variación de energía interna del fluido puede establecerse como $u_2 - u_1 = P_2 v_2 - P_1 v_1$ o lo que es lo mismo $u_2 + P_2 v_2 = u_1 + P_1 v_1$ donde u_i, v_i, P_i son la energía interna y volumen molar y la presión del gas antes y después de atravesar dicho tabique. Esto indica que dicho proceso, conocido como expansión Joule-Kelvin, es un proceso que tiene lugar a entalpía ($h = u + pv$) constante.

Analizar como es la variación de la temperatura con la presión en una expansión Joule Kelvin para un gas de Van der Waals.

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (5.110)$$

Analizar para que estados no se produce variación de temperatura (temperatura de inversión) y particularizar los resultados al caso del gas ideal.

**Método: Relacionar la temperatura con la presión y la entalpía y reducir la derivada correspondiente a magnitudes deducibles de la ecuación térmica.*

- El proceso a analizar es la variación de temperatura con la presión en un proceso a entalpía constante. Por tanto será necesario poner

$$T = T(P, ..) \quad (5.111)$$

como la segunda variable que se conoce es la entalpía, la cual permanece constante ponemos:

$$T = T(P, H) \quad (5.112)$$

- En un proceso infinitesimal se tendrá

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP + \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P dH \quad (5.113)$$

que como el proceso es isoentálpico ($dH = 0$) se tiene

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP \quad (5.114)$$

ecuación que deberá ser integrada para analizar el comportamiento en una etapa finita.

- Por tanto el coeficiente a analizar es $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ que trataremos de expresar en términos de magnitudes que puedan derivarse de la ecuación térmica y de las capacidades caloríficas.

- En primer lugar expresaremos esta derivada en función de derivadas de la entalpía:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \quad (5.115)$$

Como T y P no son las variables naturales de la entalpía, ponemos ésta de la forma

$$H(T, P) = H(S(T, P), P) \quad (5.116)$$

por lo que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad (5.117)$$

que expresamos como

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad (5.118)$$

- Observamos que en la derivada $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$, la presión P y la temperatura T son las variables naturales de la función de Gibbs, y S es una de sus derivadas primeras, por lo que podemos aplicar una de las relaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.119)$$

con lo que la derivada buscada queda de la forma

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (5.120)$$

- Por otra parte la derivada

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (5.121)$$

que podemos poner como

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (5.122)$$

la cual corresponde a la capacidad calorífica a presión constante

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (5.123)$$

- Así pues el coeficiente buscado podemos escribirlo como

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V}{C_P} \quad (5.124)$$

- Para el caso particular del gas de Van der Waals

$$(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT \quad (5.125)$$

la derivada $(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ es complicada de evaluar, pero sin embargo podemos obtener $(\frac{\partial T}{\partial V})_P = \frac{1}{(\frac{\partial V}{\partial T})_P}$ que deducimos de la ecuación térmica como

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{R}\left(-\frac{2a}{v^3}\right)(v - b) + \frac{1}{R}\left(P + \frac{a}{v^2}\right) \quad (5.126)$$

que teniendo en cuenta de (5.125) que

$$\frac{1}{R}\left(P + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{T}{(v - b)} \quad (5.127)$$

queda

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{R}\left(-\frac{2a}{v^3}\right)(v - b) + \frac{T}{(v - b)} \quad (5.128)$$

por lo que

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v = \frac{T}{\frac{1}{R}\left(-\frac{2a}{v^3}\right)(v - b) + \frac{T}{(v - b)}} - v \quad (5.129)$$

de donde

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{v}{c_p} \left(\frac{TRv^2b - 2a(v - b)^2}{-2a(v - b)^2 + TRv^3} \right) \quad (5.130)$$

Vemos por tanto que este coeficiente depende de la temperatura y del volumen molar (es decir de la densidad).

- Asimismo vemos que en el caso particular de un gas ideal ($a = 0$, $b = 0$), este coeficiente es nulo y por lo tanto no se produce variación de temperatura.
- La temperatura de inversión corresponde a aquella en la que el coeficiente de Joule-Kelvin cambia de signo $(\frac{\partial T}{\partial P})_H = 0$ por lo que de (5.130) podemos ver que está dada por la solución de la ecuación

$$TRv^2b - 2a(v - b)^2 = 0 \quad (5.131)$$

que conduce a

$$T_i = \frac{2a(v - b)^2}{Rv^2b} \quad (5.132)$$

- Como en condiciones ordinarias el volumen molar $v \gg b$ el término

$$\frac{(v - b)^2}{v^2} \approx 1 \quad (5.133)$$

por lo que podemos escribir

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \quad (5.134)$$

que nos ofrece una buena estimación de la temperatura de inversión.

- **Ejercicio adicional:** Estimar los valores de la temperatura de inversión para el Nitrógeno ($a = 0.136 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$; $b = 38.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$), el Hidrógeno ($a = 0.0248 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$; $b = 26.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$) y el Helio ($a = 0.00346 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$; $b = 23.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Joule y Thomson publicaron el experimento que lleva su nombre en 1853 en un trabajo titulado "Sobre los efectos térmicos de los fluidos en movimiento" publicado en las "Philosophical transactions of the Royal Society (London)" 143 (1853) 357-365 y continuaron sobre el mismo tema en un segundo trabajo con el mismo título aparecido en dicha revista en 1854. Su interés inicial estaba centrado en la determinación de la función de Carnot. Esto es, la función que relaciona el cociente entre el trabajo realizado por un motor de Carnot y el calor absorbido por el mismo con la diferencia de temperaturas entre las que opera.

El efecto Joule Thomson fue utilizado con fines prácticos por Carl von Linde para licuar el aire e incorporado posteriormente a los diseños de los refrigeradores comerciales.



James Prescott Joule (1818-1899), hijo de un cervecero de Manchester comenzó investigando el efecto de un primitivo motor eléctrico, para, después de una larga y meticulosa serie de experimentos llegar a la conclusión de que el calor y el movimiento (trabajo) son interconvertibles siempre en la misma proporción, resultado decisivo para el establecimiento del principio de conservación de la energía.

- 5-11) Las variaciones de las magnitudes termodinámicas sobre la curva de equilibrio de fases pueden analizarse teniendo en cuenta que sobre dicha curva la presión es únicamente función de la temperatura. Analizar la variación del calor latente con la temperatura.

**Método: Expresar el calor latente en términos de la entalpía y ésta como función de la temperatura y la presión $H(T, P(T))$ teniendo en cuenta que $P(T)$ representa la dependencia entre estas magnitudes sobre la curva de equilibrio.*

- El calor latente está dado como la diferencia de entalpías molares entre ambas fases

$$l_{12} = h_2 - h_1 \quad (5.135)$$

por tanto evaluar la variación del calor latente sobre la curva de saturación es equivalente a evaluar la variación de la entalpía sobre dicha curva. Hemos de tener en cuenta que sobre la curva de equilibrio varían tanto la presión como la temperatura, pero que ambas están ligadas por la relación $P = P(T)$ proveniente de integrar la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{l_{12}}{T(v^{(2)} - v^{(1)})} \quad (5.136)$$

donde el subíndice $()_{sat}$ denota que la derivación tiene lugar a lo largo de la curva de equilibrio de fases.

- Consideremos por tanto $h(T, P(T))$, en estas condiciones

$$\left(\frac{dh}{dT}\right)_{sat} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} \quad (5.137)$$

ahora bien temperatura y presión no son las variables naturales de la entalpía, por tanto debemos poner

$$h = h(T, P) = h(s(T, P), P) \quad (5.138)$$

para expresar ésta en términos de sus variables naturales entropía y presión. Las correspondientes derivadas están dadas por

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = c_P \quad (5.139)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_S = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v \quad (5.140)$$

con lo que sustituyendo en (5.137) llegamos a

$$\left(\frac{dh}{dT}\right)_{sat} = c_P + \left(-T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v\right) \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} \quad (5.141)$$

- Por tanto la variación del calor latente podemos ponerla haciendo uso de (5.135) y (5.136) como

$$\left(\frac{dl_{12}}{dT}\right)_{sat} = c_p^{(2)} - c_p^{(1)} + \left(v^{(2)} - v^{(1)} - T \left(\left(\frac{\partial v^{(2)}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial v^{(1)}}{\partial T}\right)_P \right)\right) \frac{l_{12}}{T(v^{(2)} - v^{(1)})}$$

- En el caso de la fusión el coeficiente de dilatación $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ es pequeño tanto para el líquido como para el sólido por lo que puede despreciarse conduciendo a

$$\left(\frac{dl_{12}}{dT}\right)_{sat} = c_p^{(2)} - c_p^{(1)} + \frac{l_{12}}{T} \quad (5.142)$$

que podemos reescribir como

$$\left(\frac{d\left(\frac{l_{12}}{T}\right)}{dT}\right)_{sat} = \frac{c_p^{(2)} - c_p^{(1)}}{T} \quad (5.143)$$

- En el caso de la sublimación o vaporización el volumen molar y el coeficiente de dilatación de la fase condensada (líquido o sólido) puede despreciarse frente al del vapor y asumiendo para éste comportamiento ideal se tiene

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} = \frac{v}{T} \quad (5.144)$$

con lo que el segundo sumando es nulo y por tanto

$$\left(\frac{dl_{12}}{dT}\right)_{sat} = c_p^{(2)} - c_p^{(1)} \quad (5.145)$$

- **Ejercicio adicional.**

- En el entorno del punto triple ($T = 273.15 \text{ K}$) los calores específicos del agua líquida y del vapor de agua están dados por $c_p^{(l)} = 4200 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $c_p^{(v)} = 1850 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ respectivamente y el calor latente de vaporización $l_v = 2.5 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$ calcular una expresión para el calor latente en el entorno del punto triple. Utilizando dicha expresión y teniendo en cuenta que la presión en el punto triple es de 611.73 Pa , obtener una expresión para la dependencia entre la presión y la temperatura sobre la curva de saturación.

- 5-12) En un diagrama P-T para una sustancia pura en el punto triple se cortan las curvas de equilibrio sólido-vapor (sublimación), líquido-vapor (vaporización), y sólido-líquido (fusión). ¿Que es mayor, la pendiente de la curva de vaporización o la de sublimación?.

**Método: Utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron y discutir la relación entre los calores latentes interpretándolos como variaciones de la entalpía.*

- En el punto triple la pendiente de la curva de sublimación está dada por

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{s-v} = \frac{l_s}{T(v^{(v)} - v^{(s)})} \quad (5.146)$$

mientras que la de la curva de vaporización

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{l-v} = \frac{l_v}{T(v^{(v)} - v^{(l)})} \quad (5.147)$$

donde l_v es el calor latente de vaporización y l_s el calor latente de sublimación y T la temperatura del punto triple.

- El volumen molar del líquido $v^{(l)}$ y el del sólido $v^{(s)}$ son pequeños frente al volumen molar del vapor $v^{(v)}$ que es el mismo en ambos casos por lo que el cociente entre ambas pendientes está dado por

$$\frac{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{s-v}}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{l-v}} \approx \frac{l_s}{l_v} \quad (5.148)$$

- Ahora bien, el calor latente corresponde a la diferencia entre las entalpías molares entre ambas fases, por lo que en el caso de la sublimación

$$l_s = h^{(v)} - h^{(s)} \quad (5.149)$$

que podemos poner como

$$l_s = h^{(v)} - h^{(l)} + h^{(l)} - h^{(s)} \quad (5.150)$$

de donde deducimos que en el punto triple

$$l_s = l_f + l_v \quad (5.151)$$

y por tanto al ser positivas las tres magnitudes

$$l_s > l_v \quad (5.152)$$

con lo que en el punto triple la pendiente de la curva de sublimación es mayor que la de vaporización

Capítulo 6

Sistemas magnéticos. Enfriamiento magnético.

6.1 Objetivos

- Comprender el uso de las variables termodinámicas en los sistemas magnéticos.
- Analizar algunos procesos sencillos como el enfriamiento magnético.

El enfriamiento magnético es una técnica para obtener bajas temperaturas que consiste en crear un campo magnético a temperatura constante en torno a una sustancia y hacerlo desaparecer mientras se mantiene la muestra aislada adiabáticamente. Este efecto suele denominarse efecto magneto-calórico. Dos factores importantes son el descenso de temperatura que es posible conseguir con un determinado campo y el calor liberado por la sustancia cuando se magnetiza a temperatura constante.



Walther Meissner (1882-1974) y Robert Ochsenfeld (1901-1993) descubrieron en 1933 que un material superconductor es un diamagnético perfecto, es decir que el campo se anula completamente en el interior del mismo. Así un imán colocado sobre un material superconductor levita sobre éste.

6.2 Problemas.

- 6-1) La ley de Curie establece que la susceptibilidad magnética es proporcional al inverso de la temperatura lo cual en términos de la magnetización total y la inducción magnética podemos ponerlo como

$$\mathcal{M} = \frac{C}{T} V \mu_o^{-1} B_o \quad (6.1)$$

que corresponde a una ecuación térmica para un sistema magnético. Calcular la variación de temperatura que experimenta una sal paramagnética que obedece a la ley de Curie cuando sufre una desimantación adiabática desde un campo B_o hasta $B_o = 0$.

**Método: Considerar la temperatura en función de la inducción magnética y la entropía y aplicar las técnicas habituales de derivación.*

- El enfriamiento podemos calcularlo describiendo la temperatura en función de la inducción magnética en el vacío B_o y la entropía

$$T = T(B_o, S) \quad (6.2)$$

- El proceso correspondiente es un proceso isoentrópico $dS = 0$ en el que la inducción magnética varía desde un valor B_o hasta $B_o = 0$. La variación infinitesimal de temperatura

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial B_o} \right)_S dB_o + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{B_o} dS \quad (6.3)$$

queda reducida a

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial B_o} \right)_S dB_o \quad (6.4)$$

- Atendiendo a las propiedades de las derivadas parciales podemos escribir

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B_o} \right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial B_o} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B_o}} \quad (6.5)$$

El denominador podemos interpretarlo en función de la capacidad calorífica C_{B_o} a campo magnético constante (relación entre el calor absorbido y el aumento de temperatura cuando el campo es constante) como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B_o} = \frac{C_{B_o}}{T} \quad (6.6)$$

mientras que el numerador podemos reducirlo utilizando las relaciones de Maxwell.

- En este caso B_o corresponde a la variable conjugada de la coordenada de trabajo magnetización $\mathcal{M}$. La función de Gibbs definida como

$$G = U - TS - B_o \mathcal{M} \quad (6.7)$$

tiene como variables naturales

$$G = G(T, B_o) \quad (6.8)$$

y verifica que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B_o} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial B_o \partial T} \right) = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial B_o} \right) = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{B_o} \quad (6.9)$$

Por tanto podemos poner

$$dT = - \frac{\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{B_o}}{\frac{C_{B_o}}{T}} dB_o \quad (6.10)$$

Atendiendo a la ley de Curie

$$\mathcal{M} = \frac{C}{T} V \mu_o^{-1} B_o \quad (6.11)$$

por lo que

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right) = - \frac{C}{T^2} V \mu_o^{-1} B_o \quad (6.12)$$

con lo que

$$dT = - \frac{C}{T} \frac{V}{\mu_o} \frac{B_o}{C_{B_o}} dB_o \quad (6.13)$$

• **Ejercicio adicional:**

- Integrar la expresión anterior teniendo en cuenta que, en las proximidades del cero absoluto la capacidad calorífica C_{B_o} depende de la temperatura de manera que en la integración debe incluirse dicha dependencia. Las sales paramagnéticas a bajas temperaturas presentan un comportamiento anómalo denominado anomalía de Schottky según el cual la capacidad calorífica a campo magnético nulo está dada por

$$C_{B_o}(T, 0) = \frac{Vb}{T^2} \quad (6.14)$$

si bien a más baja temperatura los sólidos siguen la ley de Debye

$$C_{B_o}(T, 0) = cT^3 \quad (6.15)$$

La obtención de la dependencia de la capacidad calorífica con la magnetización $C_{B_o}(T, \mathcal{M})$ puede llevarse a cabo utilizando la expresión:

$$\left(\frac{\partial C_{B_o}}{\partial B_o} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 \mathcal{M}}{\partial T^2} \right)_{B_o} \quad (6.16)$$

y utilizando la ley de Curie para la dependencia de la magnetización con la temperatura.

-
- 6-2) **Determinar el calor liberado por una muestra de una sal paramagnética que obedece a la ley de Curie cuando sufre una imanación isoterma desde un campo $B_o = 0$ hasta un campo B_o .**
-

**Método: Calcular el calor en términos de la variación de entropía y expresar ésta en función de la temperatura y la inducción magnética.*

- El calor liberado lo podemos calcular en términos de la variación de entropía en dicho proceso. Para ello consideramos la entropía como función de la temperatura y la inducción magnética en el vacío:

$$S = (B_o, T) \quad (6.17)$$

En un proceso infinitesimal la variación de entropía está dada por:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial B_o} \right)_T dB_o + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B_o} dT \quad (6.18)$$

que en un proceso isotérmico ($dT = 0$) se reduce a

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial B_o} \right)_T dB_o \quad (6.19)$$

- Ahora bien, utilizando las relaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B_o} \right)_T = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{B_o} \quad (6.20)$$

con lo que

$$dS = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{B_o} dB_o \quad (6.21)$$

que al igual que en el problema anterior en el caso en que es aplicable la ley de Curie

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right) = -\frac{C}{T^2} V \mu_o^{-1} B_o \quad (6.22)$$

y por tanto

$$dS = -\frac{C}{T^2} V \mu_o^{-1} B_o dB_o \quad (6.23)$$

- El calor absorbido en dicho proceso isotérmico estará dado por:

$$Q = T \Delta S = -\frac{C}{T} V \mu_o^{-1} \frac{B_o^2}{2} \quad (6.24)$$

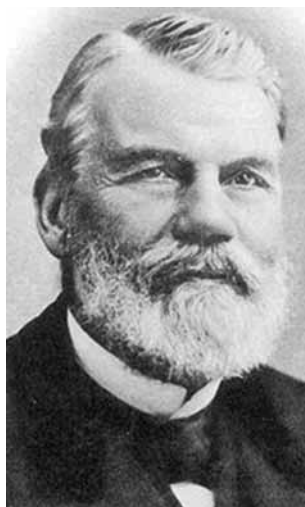
es decir, el calor es inversamente proporcional a la temperatura y proporcional al cuadrado de la intensidad del campo magnético aplicado.

Capítulo 7

Sistemas pluricomponentes

7.1 Objetivos

- Comprender los conceptos de presión de saturación, presión parcial y humedad relativa.
- Familiarizarse con el uso de las leyes experimentales deducidas a partir de las condiciones de equilibrio en sistemas pluricomponentes. Leyes de Raoult y de Henry, descenso crioscópico, aumento ebulloscópico y presión osmótica.



Francois Marie Raoult (1830-1901), químico francés, profesor de la Universidad de Grenoble que realizó un exhaustivo estudio de las propiedades fisicoquímicas de las disoluciones, estableciendo leyes sobre la presión de vapor, el aumento del punto de ebullición, y el descenso del punto de congelación.

7.2 Problemas

- 7-1) ¿Qué es más denso el aire húmedo o el seco?. Calcular la densidad del aire a 20°C y 1 atm de presión con un 90% de humedad y compararla con la correspondiente a aire seco a la misma temperatura. La presión de saturación del agua a 20°C, $P_s = 17.5 \text{ mmHg}$.

**Método: Calcular las densidades teniendo en cuenta la proporción en número de moles de aire y nitrógeno y vapor de agua.*

- Para responder a esta pregunta debemos comparar la masa de un volumen de aire seco con la de un mismo volumen de aire húmedo en idénticas condiciones de temperatura y presión. Hemos de matizar que entendemos por aire húmedo aire conteniendo vapor de agua, pero completamente éste en la fase de vapor.

Si el aire está húmedo la densidad sería

$$\rho^{(h)} = \frac{m}{V} = \frac{N_{O_2}M_{O_2} + N_{N_2}M_{N_2} + N_{H_2O}M_{H_2O}}{V} \quad (7.1)$$

que en términos de las respectivas fracciones molares $x_j^{(h)}$ podemos poner como

$$\rho^{(h)} = \frac{(x_{O_2}^{(h)}M_{O_2} + x_{N_2}^{(h)}M_{N_2} + x_{H_2O}^{(h)}M_{H_2O})N}{V} \quad (7.2)$$

y haciendo uso de la aproximación de gas ideal

$$\rho^{(h)} = (x_{O_2}^{(h)}M_{O_2} + x_{N_2}^{(h)}M_{N_2} + x_{H_2O}^{(h)}M_{H_2O}) \frac{P}{RT} \quad (7.3)$$

- Suponiendo que el aire seco se encuentra constituido por un 21% de O_2 y un 79% de N_2 tenemos para la densidad del mismo

$$\rho^{(s)} = \frac{m}{V} = \frac{0.21N \times M_{O_2} + 0.79N \times M_{N_2}}{V} = \frac{(0.21M_{O_2} + 0.79M_{N_2})N}{V} \quad (7.4)$$

que podemos poner como

$$\rho^{(s)} = (0.21M_{O_2} + 0.79M_{N_2}) \frac{P}{RT} \quad (7.5)$$

- Teniendo en cuenta que en el aire húmedo la proporción relativa de nitrógeno y oxígeno se mantiene en la relación 21 a 79 entre si, y que $x_{O_2}^{(h)} + x_{N_2}^{(h)} = 1 - x_{H_2O}^{(h)}$ tendremos que $x_{O_2}^{(h)} = 0.21(1 - x_{H_2O}^{(h)})$; $x_{N_2}^{(h)} = 0.79(1 - x_{H_2O}^{(h)})$ con lo que la densidad del aire húmedo está dada por

$$\rho^{(h)} = ((0.21M_{O_2} + 0.79M_{N_2})(1 - x_{H_2O}^{(h)}) + x_{H_2O}^{(h)}M_{H_2O}) \frac{P}{RT} \quad (7.6)$$

- Por tanto, del cociente entre ambas densidades

$$\frac{\rho^{(h)}}{\rho^{(s)}} = \frac{\left((0.21M_{O_2} + 0.79M_{N_2}) \left(1 - x_{H_2O}^{(h)}\right) + x_{H_2O}^{(h)} M_{H_2O}\right) \frac{P}{RT}}{(0.21M_{O_2} + 0.79M_{N_2}) \frac{P}{RT}} \quad (7.7)$$

simplificando y sustituyendo las masas moleculares $M_{H_2O} = 18 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{O_2} = 32 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{N_2} = 28 \text{ g mol}^{-1}$ y teniendo en cuenta que $x_{H_2O}^{(h)} < 1$ llegamos a

$$\frac{\rho^{(h)}}{\rho^{(s)}} = x_{H_2O}^{(h)} + 0.62(1 - x_{H_2O}^{(h)}) < 1 \quad (7.8)$$

por lo que llegamos a la conclusión de que el aire húmedo es menos denso que el aire seco.

- Para calcular la densidad del aire húmedo haremos uso de la expresión (7.6) para lo que tendremos que calcular la fracción molar del vapor de agua.

$$x_{H_2O}^{(h)} = \frac{N_{H_2O}}{N} = \frac{\frac{P_{H_2O} V}{RT}}{\frac{PV}{RT}} = \frac{P_{H_2O}}{P} \quad (7.9)$$

donde P_{H_2O} denota la presión parcial del vapor de agua y P la presión total del aire.

- Ahora bien, por la definición de humedad relativa $H_r = 100 \frac{P_{H_2O}}{P_s}$ donde P_s es la presión de saturación del agua a la temperatura correspondiente, por lo que la expresión (7.9) podemos ponerla como

$$x_{H_2O}^{(h)} = \frac{H_r P_s}{100 \times P} \quad (7.10)$$

y en el problema que nos ocupa

$$x_{H_2O}^{(h)} = \frac{90 \times 17.5 \text{ mmHg}}{100 \times 760 \text{ mmHg}} = 2.07 \times 10^{-2} \quad (7.11)$$

- Sustituyendo numéricamente en la expresión (7.6)

$$M_{O_2} = 32 \text{ g mol}^{-1} \times 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} = 32 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$M_{N_2} = 28 \text{ g mol}^{-1} \times 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} = 28 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$(0.21M_{O_2} + 0.79M_{N_2}) = 28.84 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$\frac{P}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \times 101.3 \times 10^3 \text{ Pa atm}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273.15 + 20) \text{ K}} = 41.563 \text{ mol m}^{-3}$$

$$\rho^{(h)} = 1.1894 \text{ kg m}^{-3} \quad (7.12)$$

- Mientras que la densidad del aire seco (7.5) sería

$$\rho^{(s)} = 28.84 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \times 41.563 \text{ mol m}^{-3} = 1.20 \text{ kg m}^{-3} \quad (7.13)$$

- 7-2) En un recipiente de 1 m^3 inicialmente vacío se inyecta 1 litro de agua líquida. Si el recipiente se mantiene a la temperatura constante de 25°C , calcular el estado final de equilibrio que se alcanza sabiendo que la presión de vapor del agua a 25°C es de $23,75\text{ mmHg}$. ¿Y si el recipiente hubiera estado lleno de aire seco a la presión de 760 mmHg ? ¿Y si hubiera sido aire atmosférico con una humedad relativa del 60%?

**Método: Calcular la cantidad máxima de agua que pasa al estado de vapor aplicando la ecuación de gas ideal al vapor a la presión de saturación.*

- Consideremos en primer lugar el caso en el que el agua se inyecta en un recipiente vacío.
- Para ello, calcularemos la máxima cantidad de agua que puede encontrarse en dicho recipiente en fase de vapor. Dicha cantidad será aquella en la que la presión sea igual a la presión de saturación.

$$N = \frac{P_s V}{RT} \quad (7.14)$$

- En nuestro caso

$$P_s = 23,75\text{ mmHg} = \frac{23,75\text{ mmHg}}{760\text{ mmHg atm}^{-1}} \times 101.3 \times 10^3\text{ Pa atm}^{-1} = 3165.6\text{ Pa}$$

por lo que

$$N = \frac{3165.6\text{ Pa} \times 1\text{ m}^3}{8.314\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298.15\text{ K}} = 1.28\text{ mol} \quad (7.15)$$

- Ahora bien, la masa de agua m que pasa a vapor será $m = NM$, donde M es la masa molecular y el volumen de líquido vaporizado es $v^{(l)} = \frac{m}{\rho}$ por tanto

$$m = 1.28\text{ mol} \times 18\text{ g mol}^{-1} = 23.04\text{ g} \quad (7.16)$$

- es decir, sólo una pequeña proporción de 23.04×10^{-3} litros pasa de líquido a vapor.
- Por tanto el estado final de equilibrio para la temperatura de 25°C será
 - Un volumen de $V^{(l)} = 0.97$ litros de agua permanece en fase líquida y el resto se ha vaporizado.
 - La presión es igual a la presión de saturación a esa temperatura $P_s = 23.75\text{ mmHg}$

- Si en el recipiente hubiera estado lleno de aire seco el volumen de agua evaporada sería el mismo ya que la ecuación (7.14) seguiría siendo válida, sólo que en este caso P_s sería la presión parcial del vapor de agua en el recipiente.
- La presión total (despreciando la disminución de volumen disponible para el gas por la presencia del agua líquida) sufriría un incremento debido a la presencia del vapor dado por

$$P = P_o + P_s = 760 \text{ mmHg} + 23.75 \text{ mmHg} = 783.75 \text{ mmHg}$$

- Si por contrario hubiese estado lleno de aire con una humedad relativa del 60%, indicaría que la presión parcial del vapor de agua sería $\frac{P_v}{P_s} = 0.6$ por lo que existiría en fase de vapor un número de moles igual a

$$N_v = \frac{0.6 P_s V}{RT} \quad (7.17)$$

es decir $0.6N$ del valor calculado anteriormente. Sólo pasaría a vapor $0.4N$ moles, suficientes para que la presión llegue a ser la presión de saturación. En este caso el estado del vapor y la presión será el mismo que el de los apartados anteriores, pero en agua líquida permanecerían

$$V^{(l)} = 1 - 0.4 \times 23.04 \times 10^{-3} = 0.99 \text{ litros de agua} \quad (7.18)$$



Robert Boyle (1627-1691) es considerado como el primer físico experimental o como el primer químico moderno. En su demostración de las propiedades elásticas del aire realizó los experimentos que llevaron a enunciar la proporcionalidad inversa entre presión y volumen a temperatura constante, resultado conocido como ley de Boyle.

-
- 7-3) La ley de Boyle establece que a temperatura constante la presión de un gas es inversamente proporcional al volumen. Boyle realizó sus experimentos con aire atmosférico observando que cuando el volumen de una porción de gas se reducía a la mitad el aumento de presión sobre el mismo correspondía a la altura de la columna barométrica, (es decir la presión se duplicaba) ¿Qué modificación sería necesario establecer sobre la Ley de Boyle para el aire en función de su humedad relativa?.
-

**Método: Determinar a que volumen comienza la condensación del vapor*

- La humedad relativa del aire está dada por

$$\frac{H_r}{100} = \frac{P_v}{P_s} \quad (7.19)$$

donde P_v es la presión parcial del vapor y P_s la presión de saturación a la correspondiente temperatura.

La presión total será

$$P = P_v + P_{aire} \quad (7.20)$$

donde

$$P_v = \frac{N_v RT}{V} \quad (7.21)$$

siendo N_v el número de moles de vapor de agua en el recipiente.

- De (7.19), (7.21) llegamos a

$$\frac{P_s H_r}{100} = \frac{N_v RT}{V_o} \quad (7.22)$$

donde V_o es el volumen de aire húmedo a la presión y temperatura atmosférica.

- Cuando disminuye el volumen la presión parcial del vapor de agua aumenta y llegará a la de saturación para un volumen V_s dado por

$$P_s = \frac{N_v RT}{V_s} \quad (7.23)$$

- Dividiendo (7.22) y (7.23) llegamos a

$$\frac{H_r}{100} = \frac{V_s}{V_o} \quad (7.24)$$

por lo que si el volumen disminuye hasta un valor $V > V_s = V_o \frac{H_r}{100}$ no es necesario establecer ninguna corrección y el aire se comportará como una mezcla de gases ideales y por tanto obedece a la ley de Boyle.

- Cuando el volumen disminuye por debajo de V_s , parte del vapor de agua se licuará y la presión total será

$$P = P_{aire} + P_s \quad (7.25)$$

- Para el aire se seguirá verificando la ley de Boyle pero la presión parcial del vapor permanecerá igual a la presión de saturación por lo que la presión total será

$$P = \frac{N_{aire}RT}{V} + P_s \quad (7.26)$$

que también podemos escribir como

$$(P - P_s)V = cte \quad (7.27)$$

- Numéricamente a una temperatura de $25^\circ C$ y con una humedad relativa del aire del 70% la presión de saturación es de 23.75 mmHg . Un volumen determinado de aire atmosférico podrá ser disminuido a temperatura constante hasta un valor $V_s = 0.7V_o$ sin que la Ley de Boyle se vea alterada. Por debajo de este valor la expresión de la misma deberíamos escribirla estableciendo una corrección de la forma

$$(P - 23.5 \text{ mmHg})V = cte \quad (7.28)$$

- 7-4) **En una vivienda de 100 m^2 de superficie y 2.50 m de altura se activa un deshumidificador. Si la temperatura ambiente es $T = 15^\circ C$ ¿Qué volumen de agua líquida es extraído cuando la humedad relativa pasa del 100% al 75%?. ¿Cuál es la máxima cantidad de agua que puede extraerse?. Presión de saturación del agua a $15^\circ C$, $P_s(15^\circ C) = 1.704 \text{ kPa}$**

**Método: Relacionar el número de moles de agua extraída con el cambio de la fracción molar y relacionar éste con la humedad relativa usando la definición de ésta y la definición de presión parcial.*

- La humedad relativa H_r está dada por

$$H_r = \frac{P_v}{P_s(T)} \times 100 \quad (7.29)$$

donde

P_v es la presión parcial del vapor de agua en la masa de aire.

$P_s(T)$ es la presión de equilibrio líquido vapor para el agua pura a esa temperatura (Presión de saturación).

- Para disminuir la humedad relativa del 100% al 75% es necesario disminuir la presión parcial del vapor de agua de P_s a $0.75P_s$. En el estado inicial (humedad relativa 100%) la fracción molar de vapor de agua es

$$x_v^{(1)} = \frac{P_s}{P} \quad (7.30)$$

y en el estado final será

$$x_v^{(2)} = \frac{0.75P_s}{P} \quad (7.31)$$

- Por tanto de ambas expresiones deducimos que

$$x_v^{(2)} = 0.75x_v^{(1)} \quad (7.32)$$

Ahora bien, como la fracción molar corresponde al cociente entre el número de moles de vapor de agua y el número de moles total esta expresión conduce a

$$N_v^{(2)} = 0.75N_v^{(1)} \quad (7.33)$$

por lo que el número de moles de agua extraída de la habitación está dado por

$$N_v^{(1)} - N_v^{(2)} = 0.25N_v^{(1)} \quad (7.34)$$

- El problema queda reducido pues a determinar el número de moles de agua presente en forma de vapor en la habitación en el estado inicial. Esto puede llevarse a cabo teniendo en cuenta que en dicho estado la presión parcial del vapor de agua es igual a la presión de saturación y por tanto

$$N_v^{(1)} = \frac{P_s V}{RT} \quad (7.35)$$

sustituyendo numéricamente tendremos

$$N_v^{(1)} = \frac{1.704 \times 10^3 N m^{-2} \times 250 m^3}{8.314 J mol^{-1} K^{-1} \times (273.15 + 15) K} = 177.82 mol \quad (7.36)$$

por lo que el número de moles de agua extraída al bajar la humedad relativa al 75% será

$$N_v^{(1)} - N_v^{(2)} = 0.25 \times 177.82 mol = 44.455 mol \quad (7.37)$$

que corresponden a una masa de

$$m = 44.455 mol \times 18 g mol^{-1} = 800.19 g \quad (7.38)$$

y a un volumen de agua líquida

$$V_l = 800.19 g \times 10^{-3} l g^{-1} = 0.8 l \quad (7.39)$$

- El máximo volumen de agua que puede extraerse de la habitación está dado pues por

$$V_{\max} = 177.82 mol \times 18 g mol^{-1} \times 10^{-3} l g^{-1} = 3.2 l \quad (7.40)$$

- 7-5) Encontramos en una tabla que las solubilidades del oxígeno y del nitrógeno en el agua a $20^{\circ}C$ y 1 atm están dadas por 1.38×10^{-3} y 6.90×10^{-4} moles/litro respectivamente. Calcular cuál es el valor de la constante de Henry para dichas sustancias. Considerando que el aire está compuesto por un 21% de oxígeno y un 79% de nitrógeno calcular la proporción de nitrógeno y oxígeno en el aire disuelto en el agua.

**Método: Transformar la solubilidad en fracción molar y aplicar la ley de Henry.*

- La ley de Henry establece que la presión parcial de un gas es proporcional a la concentración de éste en el líquido en el que se disuelve. En nuestro caso si la presión es 1 atm y la temperatura $20^{\circ}C$ se disolverán en el agua 1.38×10^{-3} moles de oxígeno por cada litro de agua. Pero 1 litro de agua en número de moles corresponde a

$$N = 1\text{ l} \times 1000\text{ g l}^{-1} \times \frac{1}{18\text{ g mol}^{-1}} = 55.6\text{ mol}$$

por lo que la fracción molar de oxígeno cuando la presión de éste es de 1 atm será

$$x_{O_2} = \frac{1.38 \times 10^{-3}}{55.6} = 2.482 \times 10^{-5} \quad (7.41)$$

- Por idéntico razonamiento la fracción molar de nitrógeno será

$$x_{N_2} = \frac{6.90 \times 10^{-4}}{55.6} = 1.241 \times 10^{-5} \quad (7.42)$$

- Las constantes de Henry estarán dadas pues por

$$K_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{x_{O_2}} = \frac{1\text{ atm}}{2.482 \times 10^{-5}} = 4 \times 10^4\text{ atm}$$

$$K_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{x_{N_2}} = \frac{1\text{ atm}}{1.241 \times 10^{-5}} = 8 \times 10^4\text{ atm}$$

- Cuando el agua se encuentra en contacto con el aire las presiones parciales del oxígeno y del nitrógeno están en una relación 21 a 79 por lo que si P es la presión total las respectivas concentraciones son

$$x_{O_2} = \frac{0.21P}{K_{O_2}} \quad x_{N_2} = \frac{0.79P}{K_{N_2}} \quad (7.43)$$

por lo que la relación entre ambas corresponde a

$$\frac{x_{O_2}}{x_{N_2}} = \frac{0.21K_{N_2}}{0.79K_{O_2}} = \frac{0.21 \times 8 \times 10^4\text{ atm}}{0.79 \times 4 \times 10^4\text{ atm}} \approx 0.5 \quad (7.44)$$

- Es decir que si extraemos aire del agua su concentración relativa de oxígeno y de nitrógeno es de aproximadamente un 33% de oxígeno y un 66% de nitrógeno, es decir que el aire disuelto en agua es más rico en oxígeno que el aire atmosférico.

-
- 7-6) El etileno-glicol (1-2etanodiol) $OH-CH_2-CH_2-OH$ es un producto utilizado como anticongelante en los radiadores de los automóviles. Sus propiedades anticongelantes provienen del comportamiento no ideal de su disolución en agua, sin embargo, si su comportamiento fuera ideal, ¿Cual sería el descenso del punto de congelación por cada gramo disuelto en un litro de agua?. (Calor latente de fusión del agua $\Delta h_f^o = 80 \text{ cal/g}$)
-

**Método: Evaluar la fracción molar y calcular usando la expresión del descenso crioscópico.*

- Para calcular la fracción molar de la sustancia disuelta tenemos en cuenta que un litro de agua corresponde a

$$N_1 = \frac{1000g}{18g \text{ mol}^{-1}} = 55.6 \text{ mol} \quad (7.45)$$

Por otra parte, la masa molecular del etileno glicol $M_{eg} = 62.0 \text{ g mol}^{-1}$ por lo que 1 gramo del mismo corresponde a $\frac{1}{62} \text{ mol}$, y por tanto la fracción molar de 1 gramo de etilenglicol disuelto en 1 litro de agua está dada por

$$x_2 = \frac{1}{62} \text{ mol} : \left(55.6 + \frac{1}{62} \right) \text{ mol} = 2.9 \times 10^{-4} \quad (7.46)$$

- El descenso del punto de congelación podemos calcularlo como:

$$\Delta T_f = \frac{R \left(T_f^o \right)^2}{\Delta h_f^o} x_s \quad (7.47)$$

- En nuestro caso

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T_f^o = 273.15 \text{ K}$$

$$\Delta h_f^o = 80 \text{ cal g}^{-1} = 80 \text{ cal g}^{-1} \times 4.18 \text{ J cal}^{-1} \times 18 \text{ g mol}^{-1} = 6019.2 \text{ J mol}^{-1}$$

por lo que

$$\Delta T_f = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273.15 \text{ K})^2}{6019.2 \text{ J mol}^{-1}} 2.9 \times 10^{-4} = 2.99 \times 10^{-2} \text{ K}$$

-
- 7-7) ¿Cuál es el peso molecular de un anticongelante cuando es necesario añadir 1,167 kg del mismo por cada 5 kg de agua para disminuir el punto de congelación del agua a $-7^{\circ}C$?
-

**Método: Aplicar la expresión del descenso crioscópico.*

- En efecto, la expresión del descenso crioscópico está dada por

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^o)^2}{\Delta h_f^o} x_s \quad (7.48)$$

como

$$x_s = \frac{N_s}{N_s + N_1} \approx \frac{m_s/M_s}{m_1/M_1} = \frac{m_s M_1}{m_1 M_s} \quad (7.49)$$

sustituyendo

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^o)^2}{\Delta h_f^o} \frac{m_s M_1}{m_1 M_s} \quad (7.50)$$

- De esta expresión podemos despejar la masa molecular del soluto M_s obteniendo

$$M_s = \frac{m_s}{m_1} \left(\frac{R(T_f^o)^2 M_1}{\Delta h_f^o} \right) \frac{1}{\Delta T_f} \quad (7.51)$$

- Numéricamente, en el problema que nos ocupa

$$\frac{M_1 R(T_f^o)^2}{\Delta h_f^o} = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273.15 \text{ K})^2 \times 18 \text{ g mol}^{-1} \times 10^{-3} \text{ kg g}^{-1}}{80 \text{ cal g}^{-1} \times 18 \text{ g mol}^{-1} \times 4.18 \text{ J cal}^{-1}} \quad (7.52)$$

nos ofrece

$$\frac{M_1 R(T_f^o)^2}{\Delta h_f^o} = 1.855 \text{ K kg mol}^{-1} \quad (7.53)$$

con lo que

$$M_s = \frac{1.167 \text{ kg}}{5 \text{ kg}} \times 1.855 \text{ K kg mol}^{-1} \times \frac{1}{7 \text{ K}} \approx 62 \times 10^3 \text{ kg mol}^{-1} \quad (7.54)$$

- 7-8) Se suele entender por constante crioscópica de un disolvente el factor de proporcionalidad entre el descenso crioscópico y la concentración de dicho disolvente. Encontramos en la bibliografía que la constante crioscópica del agua es $1.86 \text{ kg K mol}^{-1}$. Discutir qué expresión debe tomarse del descenso crioscópico para obtener dicho factor de proporcionalidad.

**Método: Expresar la fracción molar en términos del número de moles de soluto y la masa del disolvente.*

- Si dicha constante es tomada en kg K mol^{-1} significa que las unidades de la concentración son mol kg^{-1} , por lo que en términos de la fracción molar

$$x_s = \frac{N_s}{N} = \frac{N_s}{N_1} = \frac{N_s}{\frac{m_1}{M_1}}$$

donde N_1, m_1, M_1 denotan el número de moles, la masa, y la masa molecular del disolvente respectivamente y donde hemos aproximado en el denominador el número de moles totales por el número de moles del disolvente $\left(\frac{N_s}{N_1 + N_s} \approx \frac{N_s}{N_1}\right)$.

- Por tanto la expresión del descenso crioscópico la escribimos como

$$\Delta T_f = \frac{R \left(T_f^o\right)^2 M_1 N_s}{\Delta h_f^o m_1} \quad (7.55)$$

y el factor de proporcionalidad corresponde a

$$K_c = \frac{R \left(T_f^o\right)^2 M_1}{\Delta h_f^o} \quad (7.56)$$

Numéricamente para el agua

$$K_c = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273.15 \text{ K})^2 \times 18 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6019.2 \text{ J mol}^{-1}} \approx 1.86 \text{ kg mol}^{-1} \text{ K}$$

Ejercicio adicional:

- El punto de fusión normal del agua químicamente pura es 0.0025°C , mientras que el punto de fusión del agua en equilibrio con aire atmosférico a 1 atmósfera de presión está dado por 0°C . Esta discrepancia es atribuida a la disolución de los componentes del aire atmosférico en el agua. Determinar los moles de aire disueltos en cada litro de agua.

- 7-9) Una disolución se denomina isotónica con otra cuando ambas tienen la misma presión osmótica respecto del disolvente. Un caso de particular importancia son las disoluciones isotónicas con el suero de la sangre humana. Disoluciones isotónicas de cloruro sódico (suero fisiológico) son utilizadas con frecuencia en distintos tratamientos médicos. Sabiendo que el suero de la sangre humana se congela a $-0.56^\circ C$, estimar la cantidad de $ClNa$ que hay que añadirle a 1 litro de agua para formar una disolución isotónica con la sangre humana. Supóngase que el $ClNa$ ($Cl=35,5$, $Na=23$) se disocia completamente en el agua y que 1 cm^3 de suero contiene 1 g de agua. (Temperatura ambiente $20^\circ C$).

**Método: Calcular la presión osmótica teniendo en cuenta que la fracción molar del soluto aparece como un factor que puede eliminarse en las expresiones del descenso crioscópico y de la presión osmótica, quedando una relación entre estas dos magnitudes. Considerar los iones Cl^- y Na^+ como especies químicas diferenciadas para calcular la concentración.*

- La presión osmótica está dada por

$$\Pi = \frac{RT}{v^o} x_s \quad (7.57)$$

y el descenso crioscópico por

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^o)^2}{\Delta h_s^o} x_s \quad (7.58)$$

Al dividir ambas expresiones

$$\frac{\Pi}{\Delta T_f} = \frac{T \Delta h_s^o}{v^o (T_f^o)^2} \quad (7.59)$$

de donde la relación entre la presión osmótica y el descenso crioscópico está dado por

$$\Pi = \frac{\Delta T_f \Delta h_s^o}{v^o (T_f^o)^2} T \quad (7.60)$$

- Con los datos para el agua tenemos a $37^\circ C$

$$\Pi = \frac{0.56\text{ K} \times 80\text{ cal g}^{-1} \times 4.184\text{ J cal}^{-1} \times 18\text{ g mol}^{-1}}{1\text{ cm}^3\text{ g}^{-1} \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{ cm}^{-3} \times 18\text{ g mol}^{-1} \times (273.15\text{ K})^2} (273.15 + 37)\text{ K}$$

que resulta

$$\Pi = 7.7918 \times 10^5\text{ Pa} \approx 7.6\text{ atm} \quad (7.61)$$

- Sin embargo hemos de tener en cuenta que si la disolución la preparamos a $20^\circ C$ la presión osmótica de la misma debe ser

$$\Pi_{20} = \Pi_{37} \frac{293.15}{310.15} = 7.7918 \times 10^5 \frac{293.15}{310.15} = 7.3648 \times 10^5 Pa \quad (7.62)$$

- En términos de la concentración, la presión osmótica está dada

$$\Pi = \frac{RT}{v^o} x_s \quad (7.63)$$

pero en este caso al estar el $ClNa$ disociado debemos tomarlo como si fueran dos solutos Cl^- y Na^+ por lo que

$$\Pi = \frac{RT}{v^o} (x_{Cl^-} + x_{Na^+}) \quad (7.64)$$

Ahora bien $N_{Cl^-} = N_{Na^+} = N_{ClNa}$ por tanto podemos poner

$$\Pi = \frac{RT}{v^o} 2x_{ClNa} \quad (7.65)$$

es decir

$$\Pi = \frac{RT}{v^o} 2 \frac{N_{ClNa}}{N_{H_2O} + N_{ClNa}} \approx \frac{2RT}{v^o} \frac{N_{ClNa}}{N_{H_2O}} = \frac{2RT}{v^o} \frac{m_{ClNa}/M_{ClNa}}{m_{H_2O}/M_{H_2O}} \quad (7.66)$$

de donde podemos despejar la masa m_{ClNa}

$$m_{ClNa} = \frac{\Pi v^o m_{H_2O} M_{ClNa}}{2RT M_{H_2O}} \quad (7.67)$$

- Sustituyendo numéricamente, suponiendo que la disolución se prepara a $T = 20^\circ C$ ($293.15 K$) y tomando el dato de la presión osmótica de la expresión (7.62) llegamos a

$$v^o = (1 cm^3 g^{-1} \times 10^{-6} m^3 cm^{-3} \times 18 g mol^{-1}) = 1.8 \times 10^{-5} m^3 mol^{-1}$$

$$m_{H_2O} = 1 kg$$

$$M_{ClNa} = 58.5 g mol^{-1} \times 10^{-3} kg g^{-1} = 58.5 \times 10^{-3} kg mol^{-1}$$

$$M_{H_2O} = 18 g mol^{-1} \times 10^{-3} kg g^{-1}$$

$$m_{ClNa} = \frac{7.3648 \times 10^5 Pa \times 1.8 \times 10^{-5} m^3 mol^{-1} \times 1 kg \times 58.5 \times 10^{-3} kg mol^{-1}}{2 \times 8.314 J mol^{-1} K^{-1} \times 293.15 K \times 18 \times 10^{-3} kg mol^{-1}}$$

de donde obtenemos un valor numérico

$$m_{ClNa} = 8.8 \times 10^{-3} kg = 8.8 g \quad (7.68)$$

-
- 7-10) La presión osmótica del agua del mar es $\Pi = 25,9 \text{ atm}$. Comparar la energía necesaria para desalinizar 1 litro de agua utilizando osmosis inversa con la correspondiente utilizando destilación (evaporándola y condensándola posteriormente). Suponer la destilación i) a 20°C , $\Delta h_v^o = 586 \text{ cal g}^{-1}$ y ii) a 100°C , $\Delta h_v^o = 540 \text{ cal g}^{-1}$.
-

**Método: Calcular el trabajo necesario para hacer pasar un litro de agua a través de la membrana semipermeable y comparar con el calor necesario para provocar la ebullición.*

- El trabajo necesario para hacer pasar un volumen V de agua a través de una membrana semipermeable podemos calcularlo suponiendo que dicha agua está encerrada en un recipiente cilíndrico y que es empujada por un pistón. La fuerza ejercida por dicho pistón deberá ser suficiente para vencer la presión osmótica y por lo tanto deberá ser igual a

$$F = \Pi A \quad (7.69)$$

donde A es la superficie del pistón.

- Cuando el pistón se desplaza un elemento dx un volumen de agua $dV = A \times dx$ atraviesa la membrana semipermeable. El trabajo realizado por el pistón está dado por

$$\delta W = F dx = \Pi A dx = \Pi dV \quad (7.70)$$

y por tanto cuando un volumen V atraviesa la membrana el trabajo que es necesario realizar sobre el mismo es

$$W = \Pi V \quad (7.71)$$

- En el caso que nos ocupa $V = 1 \text{ l}$

$$W = 25.9 \text{ atm} \times 101.3 \times 10^3 \text{ Pa atm}^{-1} \times 1 \text{ l} \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ l}^{-1} \quad (7.72)$$

lo que nos ofrece un resultado de

$$W = 2.6 \times 10^3 \text{ J} \quad (7.73)$$

por cada litro de agua producido.

- Para vaporizar 1 l de agua a 20°C mediante aporte de calor es necesario suministrarle una cantidad de energía

$$Q = mL_v \quad (7.74)$$

que en nuestro caso corresponde a

$$Q = 1 \text{ kg} \times 586 \text{ cal g}^{-1} \times 4.18 \text{ J cal}^{-1} = 2.4 \times 10^6 \text{ J} \quad (7.75)$$

por lo que vemos que existe una relación

$$\frac{Q}{W} \approx 1000 \quad (7.76)$$

Es decir, el procedimiento de vaporización resulta un factor 1000 veces energéticamente más costoso que el de osmosis inversa.

- Si además tenemos en cuenta la energía necesaria para pasar el agua de $20^\circ C$ a $100^\circ C$ tendremos

$$Q = mc(T_f - T_i) + mL_v \quad (7.77)$$

Que en nuestro caso

$$c = 1 \text{ cal } g^{-1} K^{-1} \times 4.18 \text{ J cal}^{-1} \times 10^3 g \text{ kg}^{-1} = 4180 \text{ J kg}^{-1} K^{-1}$$

$$L_v = 540 \text{ cal } g^{-1} \times 4.18 \text{ J cal}^{-1} \times 10^3 g \text{ kg}^{-1} = 2.2572 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$$

nos ofrece

$$Q = 1 \text{ kg} \times 4180 \text{ J kg}^{-1} K^{-1} \times 80 K + 1 \text{ kg} \times 2.2572 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1} = 2.6 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$$

es decir, el proceso requiere aún un mayor suministro de calor.



Jacobus van't Hoff (1852-1911), químico holandés que fue pionero en la aplicación de los métodos de la Termodinámica de Gibbs a la química. Estudió el fenómeno de la ósmosis llegando a la conclusión de que las disoluciones diluidas tienen propiedades que se asemejan formalmente a las de los gases.

Capítulo 8

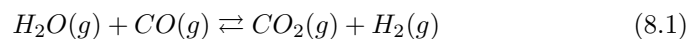
Reacciones Químicas.

8.1 Objetivos

- Comprender las relaciones entre las magnitudes termodinámicas que describen el equilibrio químico: grado de avance, afinidad propia, constante de equilibrio, calor de reacción.
- Comprender, si desde el punto de vista termodinámico, una reacción química es posible o no y cual es su grado de realización en el equilibrio.
- Analizar la energía que es posible obtener de una reacción química.
- Analizar como influye la temperatura y la presión en el equilibrio químico.

8.2 Problemas

- 8-1) Una reacción de interés en los tubos de escape de los automóviles, así como en la producción industrial de hidrógeno es la denominada del desplazamiento del agua



Teniendo en cuenta los datos de la tabla, analizar cuáles son las condiciones de equilibrio para esta reacción en condiciones estandar y cómo influirá una variación de la presión en las condiciones de equilibrio.

	$H_2O(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$H_2(g)$
$\Delta H_f^\circ (kJ\ mol^{-1})$	-241.818	-110.525	-393.509	0
$s_j^\circ (J\ mol^{-1}\ K^{-1})$	188.8	197.7	213.7	130.7

**Método: Calcular la afinidad propia y la constante de equilibrio en términos de las entalpías y entropías de reacción. Evaluar la derivada de la afinidad propia con respecto a la presión.*

- Dado que toda reacción química puede ponerse como combinación lineal de las reacciones de formación de cada uno de sus compuestos siendo los coeficientes estequiométricos los coeficientes de dicha combinación, la entalpía de reacción puede ponerse como combinación lineal de las entalpías de formación de cada uno de los compuestos:

$$\Delta H^o = \Delta H_{CO_2}^o + \Delta H_{H_2}^o - \Delta H_{CO}^o - \Delta H_{H_2O}^o \quad (8.2)$$

$$\Delta H^o = (-393.509 - (-110.525) - (-241.818)) \text{ kJ mol}^{-1} = -41.166 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- La entropía de reacción está dada por:

$$\Delta S^o = s_{CO_2}^o + s_{H_2}^o - s_{H_2O}^o - s_{CO}^o =$$

$$= (213.74 + 130.684 - 188.825 - 197.674) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -42.075 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- En el cálculo de la energía libre propia

$$\Delta G^o = (\Delta H^o - T^o \Delta S^o) \quad (8.3)$$

el término $\Delta H^o = -41.166 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ es negativo, mientras que el término $-T^o \Delta S^o = -298.15 \text{ K} \times (-42.075 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 12.545 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ representa una contribución positiva, sin embargo en condiciones estandar el primer término es dominante dando lugar a

$$\Delta G^o = -28621 \text{ J mol}^{-1} \quad (8.4)$$

un valor negativo grande de ΔG^o por lo que podemos intuir que la reacción estará muy desplazada hacia la derecha.

- Esto podemos corroborarlo calculando la constante de equilibrio

$$K = e^{-\Delta G^o / RT} = e^{-\frac{-28621 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 298.15 \text{ K}}} = 1.04 \times 10^5 \approx \infty \quad (8.5)$$

por tanto la reacción es prácticamente completa.

- Para analizar las variación con la presión de las condiciones de equilibrio, tenemos en cuenta que

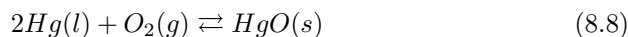
$$\left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \sum \nu_j \mu_j^o}{\partial P}\right)_T = \sum \nu_j v_j^o \quad (8.6)$$

como la reacción tiene lugar entre gases ideales $v_j = \frac{RT}{P}$, igual para todos los gases, por lo que teniendo en cuenta que $\sum \nu_j = 0$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial P}\right)_T = -\left(\sum \nu_j\right) \frac{RT}{P} = 0 \quad (8.7)$$

es decir en este caso un cambio de presión no produce variación de las condiciones de equilibrio.

8-2) Considere la reacción



Teniendo en cuenta los datos aportados en la siguiente tabla, analizar desde el punto de vista termodinámico las condiciones de equilibrio de la reacción anterior.

	$\Delta H^\circ (kJ/mol)$	$s^\circ \left(\frac{J}{molK} \right)$	$c_p^\circ \left(\frac{J}{molK} \right)$
HgO	-90.83	70.29	44.06
O_2	0	205.138	29.35
Hg	0	76.02	27.98

**Método: Calcular la energía libre propia en términos de la entalpía y la entropía y suponer que éstas no varían con la temperatura para estimar a que temperatura la energía libre se anula.*

- La reacción propuesta reacción de formación del HgO por lo que su entalpía propia corresponde a la dada en la tabla

$$\Delta H^\circ = -90.83 \times 10^3 J mol^{-1} \quad (8.9)$$

La entropía de reacción está dada por

$$\Delta S^\circ = s_{HgO}^\circ - \frac{1}{2}s_{O_2}^\circ - s_{Hg}^\circ \quad (8.10)$$

que sustituyendo los valores de la tabla nos ofrece

$$\Delta S^\circ = -108.3 J mol^{-1} K^{-1} \quad (8.11)$$

El término $T\Delta S^\circ$ en condiciones estandar ($T = 298.15K$) resulta

$$T\Delta S^\circ = -32.29 \times 10^3 J mol^{-1} \quad (8.12)$$

- Por tanto, la energía libre $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ está dada por

$$\Delta G^\circ = -90.83 \times 10^3 J mol^{-1} - (-32.29 \times 10^3 J mol^{-1}) = -58.54 J mol^{-1}$$

- Vemos que es una reacción exotérmica $\Delta H^\circ < 0$ con una entropía de reacción negativa $\Delta S^\circ < 0$ por lo que el término $-T\Delta S^\circ$ tiene una contribución positiva a ΔG° . Sin embargo dados los valores absolutos en condiciones estandar el término $\Delta H^\circ < 0$ domina el resultado por lo que $\Delta G^\circ < 0$, y como se trata de una reacción entre fases puras podemos decir que desde el punto de vista termodinámico es una reacción espontánea.

- Bajo la hipótesis de que ΔH° y ΔS° varían poco con la temperatura la reacción se invertiría a la temperatura en la que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$, es decir

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-90.83 \times 10^3 J mol^{-1}}{-108.3 J mol^{-1}} = 838.7 K \quad (8.13)$$

- El término $\Delta c_p^\circ = (c_p^\circ)_{HgO} - \frac{1}{2}(c_p^\circ)_{O_2} - \frac{1}{2}(c_p^\circ)_{Hg}$ está dado por

$$\Delta c_p^\circ = \left(44.06 - \frac{1}{2} \times 29.35 - 27.98 \right) J mol^{-1} K^{-1} = 1.4 J mol^{-1} K^{-1}$$

Es una magnitud positiva pero pequeña, por lo que el calor de reacción $\left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T}\right)_P = \Delta c_p^\circ$ aumenta con la temperatura (disminuye en valor absoluto) pero en pequeña magnitud, igual razonamiento podemos llevar a cabo con la variación de ΔS° .

- En relación a la dependencia con la presión

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial P}\right)_T = \sum \nu_j v_j^\circ \quad (8.14)$$

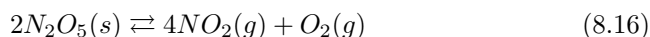
en este caso HgO y Hg son fases condensadas (sólido y líquido) y su volumen molar es pequeño, por lo que el factor dominante corre a cargo del volumen molar del O_2 .

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial P}\right)_T = \sum \nu_j v_j^\circ \approx -\frac{1}{2} \frac{RT}{P} \quad (8.15)$$

- Es decir, la energía libre disminuye al aumentar la presión, por lo que un aumento de presión favorece la realización de la reacción.

El óxido de mercurio HgO (rojo de mercurio) fue una sustancia clave para el descubrimiento del oxígeno, llevado a cabo por Priestley en 1774 e interpretado en los términos actuales por Lavoisier unos años más tarde. Priestley calentó mercurio metálico en presencia de aire formándose el óxido y recogió el gas desprendido por éste cuando se calentaba a una temperatura superior volviendo a restituirse el mercurio. Desde el punto de vista de nuestro análisis interpretamos que a temperatura ambiente, si bien la reacción es permitida por las leyes de la Termodinámica, la cinética de la misma es muy lenta y por tanto ésta no se realiza en términos apreciables. Cuando se aumenta la temperatura calentándolo al fuego la cinética se acelera y por tanto se comienza a formar el óxido en la superficie. Cuando se aumenta la temperatura aún más (Priestley utilizó una lupa para concentrar los rayos solares) el equilibrio se invierte y el óxido de mercurio se descompone en mercurio y oxígeno, un gas que Priestley interpretó como aire flogisticado y al que posteriormente Lavoisier identificaría no como un tipo de aire sino como un componente más de la atmósfera, al que bautizaría como oxígeno (generador de ácidos) en la creencia (que luego se mostraría errónea) de que era el principio generador de todos los ácidos.

- 8-3) El pentóxido de dinitrógeno N_2O_5 es un sólido que puede obtenerse por deshidratación del ácido nítrico HNO_3 y se descompone de la forma



Determinar la entalpía propia de reacción. ¿Verifica esta reacción el principio de Thompsen y Berthelot?

	$N_2O_5(s)$	NO_2	O_2
$\Delta G_f^\circ (kJ mol^{-1})$	113.9	51.3	0
$s^\circ (J mol^{-1} K^{-1})$	178.20	240.06	205.14

**Método: Aplicar las relaciones entre energía libre, entalpía y entropía.*

- La energía libre propia está dada por

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{O_2}^\circ + 4\Delta G_{NO_2}^\circ - 2\Delta G_{N_2O_5}^\circ \quad (8.17)$$

que numéricamente nos ofrece

$$\Delta G^\circ = (4 \times 51.3 - 2 \times 113.9) kJ mol^{-1} = -22.6 kJ mol^{-1} \quad (8.18)$$

lo que nos indica que $\Delta G^\circ < 0$ y por tanto la reacción será espontánea

- La entropía propia de reacción ΔS° está dada por

$$\Delta S^\circ = s_{O_2}^\circ + 4s_{NO_2}^\circ - 2s_{N_2O_5}^\circ \quad (8.19)$$

que numéricamente resulta

$$\Delta S^\circ = (205.14 + 4 \times 240.06 - 2 \times 178.20) J mol^{-1} K^{-1} = 808.98 J mol^{-1} K^{-1}$$

- En condiciones estándar

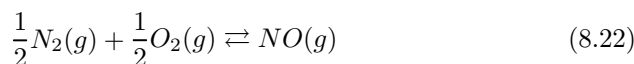
$$T\Delta S^\circ = 298.5K \times 808.98 J mol^{-1} K^{-1} = 2.4148 \times 10^5 J mol^{-1} \quad (8.20)$$

- La entalpía propia de reacción ΔH° está dada por $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$ que numéricamente nos conduce a

$$\Delta H^\circ = -22.6 kJ mol^{-1} + 2.41 \times 10^2 kJ mol^{-1} = 218.4 kJ mol^{-1} \quad (8.21)$$

- Es una reacción endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$), siendo un ejemplo de una reacción espontánea ($\Delta G^\circ < 0$) que no es exotérmica y por tanto no verifica el principio de Thompsen y Berthelot. Esto ocurre porque en este caso el término $T\Delta S^\circ$ domina frente al ΔH° es decir $T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$, por lo que ΔG° tiene diferente signo que ΔH° .

8-4) Considérese la reacción



a $T = 298\text{ K}$ y 1 atm , $\Delta H^\circ = 90250\text{ J mol}^{-1}$ y $\Delta G^\circ = 86550\text{ J mol}^{-1}$, calcular la constante de equilibrio y su variación con la temperatura supuesto gas ideal diatómico ($c_p = \frac{7}{2}R$) para cada componente. Evaluar el grado de avance de la reacción en condiciones estándar y a $T = 2000\text{ K}$.

**Método: Calcular la constante de equilibrio a partir de la energía libre propia. Calcular la variación de la constante de equilibrio en función de la expresión integrada de la entalpía de reacción.*

- En efecto:

$$K(T, P) = \exp\{-\Delta G^\circ / RT\} \quad (8.23)$$

de donde

$$K(T, P) = \exp\left\{\frac{-86550\text{ J mol}^{-1}}{8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 298\text{ K}}\right\} = 6.74 \times 10^{-16} \quad (8.24)$$

- En términos del grado de avance

$$\frac{N_{N_2} - \frac{1}{2}}{-\frac{1}{2}} = \frac{N_{O_2} - \frac{1}{2}}{-\frac{1}{2}} = \frac{N_{NO}}{1} = \xi \quad (8.25)$$

$$N_{N_2} = N_{O_2} = \frac{1}{2}(1 - \xi) \quad (8.26)$$

$$N_{NO} = \xi \quad (8.27)$$

por lo que la constante de equilibrio es

$$K(T, P) = \frac{x_{NO}}{x_{N_2}^{1/2} x_{O_2}^{1/2}} = \frac{\xi}{(\frac{1}{2}(1 - \xi))^{1/2} (\frac{1}{2}(1 - \xi))^{1/2}} = \frac{\xi}{\frac{1}{2}(1 - \xi)} \quad (8.28)$$

sustituyendo el valor numérico

$$\frac{2\xi}{1 - \xi} = 6.74 \times 10^{-16} \quad (8.29)$$

cuya solución es

$$\xi = 3.37 \times 10^{-16} \quad (8.30)$$

es decir a la temperatura y presión estándar la reacción es prácticamente imposible.

- Para analizar la variación con la temperatura tenemos en cuenta que

$$\ln K(T, P) - \ln K(T_o, P) = \int_{T_o}^T \frac{\Delta H^o(T, P)}{RT^2} dT \quad (8.31)$$

Ahora bien

$$\Delta H^o(T, P) = \Delta H^o(T_o, P) + \int_{T_o}^T \left(\sum_j \nu_j(c_P^o)_j \right) dT \quad (8.32)$$

En este caso

$$\sum_j \nu_j(c_P^o)_j = c_{P_{NO}}^o - \frac{1}{2}c_{P_{O_2}}^o - \frac{1}{2}c_{P_{N_2}}^o \quad (8.33)$$

que en la hipótesis de gas ideal diatómico para cada componente se traduce en

$$\sum_j \nu_j(c_P^o)_j = 0 \quad (8.34)$$

es decir el calor de reacción es prácticamente constante, con lo que

$$\begin{aligned} \ln K(T, P) &= \ln K(T_o, P) + \Delta H^o(T_o, P) \int_{T_o}^T \frac{1}{RT^2} dT = \\ &= \ln K(T_o, P) + \Delta H^o(T_o, P) \frac{T - T_o}{RTT_o} \end{aligned} \quad (8.35)$$

- A $T = 2000 \text{ K}$

$$\ln K(T, P) = -34.933 + \frac{90250 \text{ J mol}^{-1} \times (2000 \text{ K} - 298 \text{ K})}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2000 \text{ K} \times 298 \text{ K}} = -3.93$$

de donde

$$K(T, P) = \exp\{-3.93\} = 1.96 \times 10^{-2} \quad (8.36)$$

y en términos del grado de avance

$$\frac{2\xi}{1 - \xi} = 1.96 \times 10^{-2} \quad (8.37)$$

que nos da

$$\xi = 0.96 \times 10^{-2} \quad (8.38)$$

una concentración aún pequeña pero que es apreciable.

Los óxidos de nitrógeno forman una parte importante de la contaminación en las grandes ciudades y zonas industriales. Si bien el nitrógeno y oxígeno no se combinan a temperatura ambiente, su combinación es significativa a las temperaturas que se alcanzan en el interior del motor de los automóviles y, si bien cuando los productos de la combustión escapan a la atmósfera deberían descomponerse nuevamente en nitrógeno y oxígeno, ésta descomposición es lenta por lo que los tubos de escape deben estar provistos de catalizadores que aceleran la descomposición de los mismos.

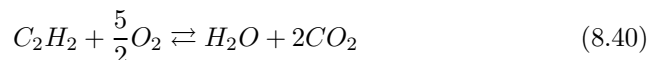
- 8-5) Estimar la temperatura máxima alcanzada en la combustión del acetileno C_2H_2 con la cantidad estequiométrica de oxígeno puro teniendo en cuenta que el calor de combustión del acetileno C_2H_2 a $25^\circ C$ es $\Delta H^\circ = -300 \text{ kcal mol}^{-1}$ y las capacidades caloríficas del CO_2 , O_2 , H_2O y N_2 pueden ponerse de la forma $\frac{c_p}{R} = A + BT$ con valores de A y B dados en la siguiente tabla.

	CO_2	O_2	H_2O	N_2
A	5.457	3.639	3.470	3.280
$10^3 B$	1.045	0.506	1.450	0.593

(8.39)

**Método: Considerar la variación de entalpía en el proceso de reacción a temperatura constante y luego la variación de entalpía experimentada por los productos de la reacción hasta una máxima temperatura. Tener en cuenta que en el proceso experimental la variación global de entalpía será nula. La presencia de nitrógeno no influye en los valores de la reacción, aunque sí en el aumento de temperatura de los productos.*

- La reacción



tiene un calor de reacción $\Delta H^\circ = -300 \text{ kcal mol}^{-1}$ a $T = 25^\circ C$ lo que significa que si la reacción tiene lugar en dichas condiciones, se libera una cantidad de 300 kcal por cada mol de C_2H_2 consumido.

- Sin embargo en la práctica la reacción no tiene lugar a temperatura constante sino que las condiciones se asemejan más a un proceso adiabático.
- Nosotros podemos imaginar un proceso en dos etapas que contemple:
 - a) $B_1 \rightarrow B_2$: Reacción a temperatura constante $T = 25^\circ C$
 - b) $B_2 \rightarrow B_3$: Aumento de temperatura de los productos hasta la temperatura final.

De manera que el proceso $B_1 \rightarrow B_3$ reproduzca el proceso experimental de un proceso adiabático a P cte que en la hipótesis de que es reversible tenemos:

$$H_3 = H_1 \quad (8.41)$$

- Así pues la variación de entalpía en el proceso $B_1 \rightarrow B_2$ (reacción a $T = cte$)

$$H_2 - H_1 = \Delta H^\circ = -300 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (8.42)$$

- Variación de entalpía en el proceso $B_2 \rightarrow B_3$ (Aumento de temperatura de un número de moles de los productos igual a los coeficientes estequiométricos).

$$H_3 - H_2 = \int_{T_2}^{T_3} \sum_{j=r+1}^c \nu_j c_p dT \quad (8.43)$$

que está dado por

$$H_3 - H_2 = \int_{T_2}^{T_3} (2(c_P)_{CO_2} + (c_P)_{H_2O}) dT \quad (8.44)$$

que teniendo en cuenta que

$$(c_P)_{CO_2} = R(5.457 + 1.045 \times 10^{-3}T) \quad (8.45)$$

$$(c_P)_{H_2O} = R(3.470 + 1.450 \times 10^{-3}T) \quad (8.46)$$

nos lleva a

$$\begin{aligned} H_3 - H_2 &= \int_{298}^{T_3} (2R(5.457 + 1.045 \times 10^{-3}T) + R(3.470 + \\ &\quad + 1.450 \times 10^{-3}T)) dT \\ H_3 - H_2 &= -8829.5 + 28.581T_3 + 3.517 \times 10^{-3}T_3^2 \end{aligned} \quad (8.47)$$

de donde haciendo

$$H_3 - H_2 = -(H_2 - H_1) \quad (8.48)$$

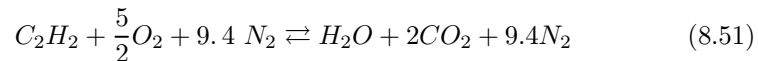
se obtiene

$$-8829.5 + 28.581T_3 + 3.517 \times 10^{-3}T_3^2 = 300 \times 10^3 \text{ cal mol}^{-1} \quad (8.49)$$

cuya solución es

$$T_3 = 6150.5 \text{ K} \quad (8.50)$$

- Sin embargo en la práctica esta temperatura no es tan alta debido a que habitualmente la combustión del acetileno es alimentada con aire y no con oxígeno puro. En este caso suponiendo que añadimos la cantidad exacta de aire para provocar una combustión de todo el oxígeno tenemos



donde hemos tenido en cuenta que la relación nitrógeno oxígeno en el aire es $\frac{79}{21}$ y por tanto por $\frac{5}{2}$ moles de oxígeno debe haber $\frac{79}{21} \times \frac{5}{2} = 9.4$ moles de nitrógeno.

- En el proceso $B_1 \rightarrow B_2$ de reacción a temperatura constante el nitrógeno no tiene ningún efecto por lo que $H_2 - H_1 = -300 \text{ kcal}$.

- Sin embargo en el calentamiento de los productos de la reacción sí que es significativa la presencia de nitrógeno cuya capacidad calorífica molar escribimos como

$$(c_P)_{N_2} = R(3.280 + 0.593 \times 10^{-3}T) \quad (8.52)$$

lo que nos lleva a

$$H_3 - H_2 = \int_{298}^{T_3} (2R(5.457 + 1.045 \times 10^{-3}T) + R(3.47 + 1.45 \times 10^{-3}T) + 9.4(R(3.28 + 0.593 \times 10^{-3}T)) dT \quad (8.53)$$

$$H_3 - H_2 = -27578. + 89.844T_3 + 9.055 \times 10^{-3}T_3^2 \quad (8.54)$$

de donde haciendo

$$H_3 - H_2 = -(H_2 - H_1) \quad (8.55)$$

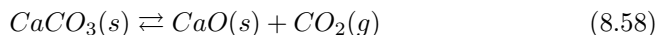
se obtiene

$$-27578. + 89.844T_3 + 9.055 \times 10^{-3}T_3^2 = 300 \times 10^3 \quad (8.56)$$

$$T_3 = 2835.7 \text{ K} \quad (8.57)$$

- Incluso en el procedimiento habitual la cantidad de oxígeno no es exacta y por tanto también habría que añadir dicha corrección, así como que el proceso no es completamente adiabático, por lo que en la práctica la temperatura es significativamente menor.
- **Ejercicio adicional.**
 - Obtener la máxima temperatura en la combustión del butano (C_4H_{10}) sabiendo que la entalpía propia de su reacción de combustión es $\Delta H_c = -2881.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

- 8-6) Analizar las condiciones de equilibrio de la reacción de descomposición de la piedra caliza (carbonato cálcico $[CaCO_3]$) para producir cal viva (óxido de calcio $[CaO(s)]$)



teniendo en cuenta que la presión parcial del dióxido de carbono en la atmósfera es $P_{CO_2} = 32Pa$.

	$\Delta H^\circ (kJ\ mol^{-1})$	$s^\circ (J\ mol^{-1}\ K^{-1})$	$c_p^\circ (J\ mol^{-1}\ K^{-1})$
$CaCO_3(s)$	-1206.92	92.9	81.88
$CaO(s)$	-635.09	39.75	42.80
CO_2	-393.51	213.74	37.11

**Método: Relacionar la energía libre con las entalpías y entropías de reacción en condiciones estandar. Analizar la variación con la temperatura a presión estandar. Para analizar la variación de la energía libre con la presión tener en cuenta que para la sustancia en fase gaseosa el potencial químico depende logarítmicamente de la presión*

- Cualquier reacción puede ponerse como combinación lineal de las reacciones de formación de los compuestos respectivos con lo que siguiendo la ley de Hess la entalpía propia de esta reacción está dada por

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{CaO}^\circ + \Delta H_{CO_2}^\circ - \Delta H_{CaCO_3}^\circ \quad (8.59)$$

numéricamente

$$\Delta H^\circ = (-635.09 + (-393.509) - (-1206.92))\ kJ\ mol^{-1} = 178.32\ kJ\ mol^{-1} \quad (8.60)$$

donde hemos de matizar que las unidades mol^{-1} están referidas a la descomposición de 1 mol de carbonato cálcico.

- La entropía propia de reacción, dada por $\Delta S^\circ = \sum_j \nu_j s_j^\circ$ donde ν_j son los coeficientes estequiométricos y s_j° las respectivas entropías molares podemos ponerla como

$$\Delta S^\circ = (39.75 + 213.74 - 92.9)\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} = 160.59\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \quad (8.61)$$

- La energía libre o función de Gibbs propia de reacción ($\Delta G^\circ = \sum_j \nu_j \mu_j^\circ$) está dada por

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T^\circ \Delta S^\circ \quad (8.62)$$

con lo que

$$\Delta G^\circ = 178.32 \times 10^3\ J\ mol^{-1} - 298.15\ K \times 160.59\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} = 1.3 \times 10^5\ J\ mol^{-1}$$

- La reacción tiene lugar entre fases puras, y la función de Gibbs propia es positiva $\Delta G^\circ \gg 0$ ($A^\circ \ll 0$) y por tanto la función de Gibbs es una función creciente con el grado de avance por lo que en condiciones estándar el equilibrio se produce para grado de avance cero, es decir la caliza no se descompone espontáneamente en óxido de calcio (cal viva) y dióxido de carbono. Por el contrario si el óxido de calcio se pone en contacto con el aire (y por tanto con el CO_2) espontáneamente se transforma en caliza.

- Para analizar la variación con la temperatura de las condiciones de equilibrio analizaremos en primer lugar la simplificación de que la entalpía y la entropía de reacción no dependen de la temperatura. Así pues

$$\Delta G^\circ(T, P^\circ) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8.63)$$

por lo que el equilibrio se invertirá para aquella temperatura en la que

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0 \quad (8.64)$$

es decir

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \quad (8.65)$$

que tomando los valores calculados anteriormente (8.60),(8.61)

$$T = \frac{178.32 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{160.59 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 1110.4 \text{ K} \quad (8.66)$$

- Sin embargo hemos de tener en cuenta que en contacto con la atmósfera la reacción no tiene lugar en condiciones de presión estándar ya que la presión parcial del CO_2 es $P_{CO_2} = 32 \times 10^{-5} \text{ bar}$. Es necesario pues analizar la variación de la energía libre con la presión. Para ello tenemos en cuenta que el potencial químico del CO_2 que es la única sustancia que se encuentra en fase gaseosa, a la presión dada puede ponerse de la forma

$$\mu_{CO_2}(T^\circ, P_{CO_2}) = \mu^\circ(T^\circ, P^\circ) + RT^\circ \ln \frac{P_{CO_2}}{P^\circ} \quad (8.67)$$

donde P° se refiere a la presión estándar de $P^\circ = 1 \text{ bar}$, y que para los restantes compuestos al ser sólidos el potencial químico varía muy poco con la presión, con lo que la energía libre de reacción podemos escribirla como

$$\Delta G^\circ(T^\circ, P) = \sum_{j=1}^c \nu_j \mu^\circ(T^\circ, P^\circ) + RT^\circ \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (8.68)$$

es decir

$$\Delta G^\circ(T^\circ, P) = \Delta G^\circ(T^\circ, P^\circ) + RT^\circ \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (8.69)$$

donde hemos de tener en cuenta que en este caso P se refiere a la presión parcial del CO_2 en la misma. Sustituyendo numéricamente $\Delta G^\circ(T^\circ, P^\circ) = -1.3044 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$; $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $T^\circ = 298.15 \text{ K}$; $P_{CO_2} = 23 \times 10^{-5} \text{ bar}$

$$\Delta G^\circ(T^\circ, P_{CO_2}) = -1.09 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \quad (8.70)$$

- La afinidad propia en este estado sigue siendo negativa, por lo tanto la reacción tampoco tiene lugar espontáneamente a la temperatura estándar y presión parcial del CO_2 en la atmósfera.

- Nos planteamos ahora estimar a qué temperatura se invierten las condiciones de equilibrio cuando la presión es la presión parcial del CO_2 en la atmósfera lo cual tiene lugar cuando

$$\Delta G^o(T, P_{CO_2}) = 0 \quad (8.71)$$

- Para ello tenemos en cuenta que según el razonamiento anterior

$$\Delta G^o(T, P_{CO_2}) = \Delta G^o(T, P^o) + RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P^o} \quad (8.72)$$

Si utilizamos para $\Delta G^o(T, P^o)$ la aproximación (8.63) planteada al inicio del problema $\Delta G^o(T, P^o) = \Delta H^o - T\Delta S^o$ podemos poner

$$\Delta G^o(T, P_{CO_2}) = \Delta H^o - T\Delta S^o + RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P^o} \quad (8.73)$$

y por tanto el equilibrio se invierte para la temperatura

$$T = \frac{\Delta H^o}{\Delta S^o - R \ln \frac{P_{CO_2}}{P^o}} \quad (8.74)$$

que nos ofrece el resultado

$$T = \frac{178.32 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{160.59 \text{ J mol}^{-1} K^{-1} - 8.314 \text{ J mol}^{-1} K^{-1} \ln 23 \times 10^{-5}} = 774.5 \text{ K} \quad (8.75)$$

que es aproximadamente la situación en un horno de la cal.

Ejercicio adicional.

- Realizar el cálculo de la temperatura de inversión del equilibrio incorporando la dependencia de la entalpía de reacción con la temperatura evaluada a partir de los valores de las capacidades caloríficas dadas en el problema.

El proceso de fabricación de la cal es conocido desde tiempo inmemorial. La piedra caliza (carbonato cálcico [$CaCO_3$]) es calentada en un horno para producir cal viva (óxido de calcio [CaO]). La cal viva tuvo diferentes usos, por ejemplo como desinfectante en momentos de epidemias, pero su mayor utilización ha sido como material de construcción mezclándola con agua para producir cal muerta (hidróxido de calcio). El hidróxido de calcio reacciona con el dióxido de carbono del aire volviendo a dar nuevamente carbonato cálcico. Si el hidróxido de calcio se mezcla con arena, el sólido mantendrá cohesionado los granos de ésta, resultando en un material más resistente para su uso en la construcción.

Germain Henri Hess (1802-1850) nacido en Ginebra (Suiza) pero que desarrolló su principal trabajo en San Petersburgo (Rusia) sentó las bases de la Termoquímica. Estudió medicina en Dorpat (hoy Tartu (Estonia) si bien se trasladó a Estocolmo donde fue discípulo de Berzelius, con quien profundizó en sus conocimientos de química. Realizó distintos experimentos midiendo el calor liberado en las reacciones químicas estableciendo en 1840 la ley que lleva su nombre:

“El calor absorbido o liberado en una combinación química es siempre el mismo bien sea la combinación realizada directamente o bien si tiene lugar indirectamente a través de diferentes etapas.”

La ley de Hess permitió la determinación indirecta del calor absorbido en un gran número de reacciones inaccesibles de forma experimental, acumulándose pronto un gran número de datos termoquímicos. Estos datos fueron fundamentales para el establecimiento en la segunda mitad del siglo XIX de una interacción directa de la Termodinámica con la Química lo que condujo al establecimiento y aceptación de las condiciones de equilibrio químico y del Tercer Principio de la Termodinámica.



Capítulo 9

Tercer principio.

9.1 Objetivos

- Comprender el enunciado del tercer principio.
- Comprender el procedimiento de cálculo de entropías absolutas.



Walther Nernst (1864-1941) enunció con su teorema del calor lo que posteriormente sería considerado como el Tercer Principio de la Termodinámica. Su interés estaba centrado en el estudio de las reacciones químicas a alta temperatura con el objeto de fabricar un diseño novedoso de bombilla eléctrica. Paradójicamente el teorema del calor derivó su interés al estudio de las bajas temperaturas al ponderar las consecuencias que su teorema tendría en dicho rango, en lo cual tuvo un papel importante la predicción de Einstein de que las capacidades caloríficas deberían anularse en las proximidades del cero absoluto.

9.2 Problemas

- 9-1) **Probar que en un sistema magnético la variación de la magnetización con la temperatura manteniendo el campo constante es nula en el cero absoluto.**

**Método: Relacionar dicha variación con la variación de entropía utilizando las relaciones de Maxwell.*

En efecto, la variación de la magnetización con la temperatura a intensidad de campo constante podemos ponerla de la forma:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B_o} dT \quad (9.1)$$

ahora bien, para un sistema en el que la magnetización sea la única coordenada de trabajo relevante, podemos definir la función de Gibbs de igual manera a como se define para un sistema expansivo, salvo que en este caso las variables naturales serán la temperatura y la inducción magnética en el vacío B_o .

$$G = G(T, B_o) \quad (9.2)$$

La derivada $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B_o}$ corresponde a una de las relaciones de Maxwell ya que

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial B_o} \right) = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial B_o \partial T} \right) = \left(\frac{\partial S}{\partial B_o} \right)_T \quad (9.3)$$

Aplicando el Tercer Principio de la Termodinámica, en las proximidades del cero absoluto un proceso isotérmico es asimismo isoentrópico, por lo que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B_o} \right)_T = 0 \quad (9.4)$$

y por tanto

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = 0 \quad (9.5)$$

- 9-2) El estaño es susceptible de presentarse en fase sólida en dos fases diferentes denominadas estaño gris y estaño blanco. A la presión ordinaria la temperatura de transición es $T = 13.2^\circ\text{C}$. Medidas de las capacidades caloríficas de ambas fases ofrecen que para el estaño blanco $\int_0^{T_e} \frac{c_p}{T} dT = 46.76 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ mientras que para el estaño gris $\int_0^{T_e} \frac{c_p}{T} dT = 38.62 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Determinar el calor latente de la transición.

**Método: Considerar la variación de entropía en un ciclo entre la transición $T = 286.4 \text{ K}$ y $T = 0 \text{ K}$.*

- Denotemos por $s^{(2)}$ la entropía del estaño blanco a la temperatura de transición y por $s^{(1)}$ la correspondiente al estaño gris. El calor latente está dado por $l_{12} = T(s^{(2)} - s^{(1)})$. Ahora bien, ambas entropías pueden relacionarse considerando un ciclo en el que ambas sustancias son llevadas hasta el cero absoluto donde la entropía debe ser la misma para ambas fases

$$s^{(2)} - s^{(1)} = (s^{(2)} - s_o^{(2)}) + s_o^{(2)} - s_o^{(1)} - (s^{(1)} - s_o^{(1)}) \quad (9.6)$$

donde el subíndice s_o representa la correspondiente entropía a la temperatura del cero.

- Ahora bien en virtud del tercer principio $s_o^{(2)} - s_o^{(1)} = 0$ y por otra parte

$$\begin{aligned} (s^{(2)} - s_o^{(2)}) &= \int_0^{T_e} \frac{c_p^{(2)}}{T} dT = 46.76 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ (s^{(1)} - s_o^{(1)}) &= \int_0^{T_e} \frac{c_p^{(1)}}{T} dT = 38.62 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

con lo que

$$s^{(2)} - s^{(1)} = 46.76 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} - 38.62 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 8.14 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (9.7)$$

por tanto el calor latente está dado por

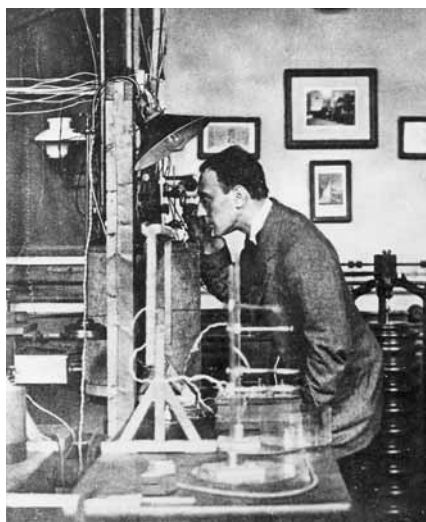
$$l_{12} = 286.4 \text{ K} \times 8.14 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 2331.3 \text{ J mol}^{-1} \quad (9.8)$$

El estaño blanco es la fase estable a mayor temperatura mientras que por debajo de 13°C la fase estable es la del estaño gris. Dado que el estaño gris se desmenuza fácilmente, pierde su utilidad como elemento metálico y los instrumentos o soldaduras realizadas con el mismo se deterioran. Si bien el estaño blanco puede permanecer en estado metaestable durante un tiempo prolongado por debajo de la temperatura de transición, ésta se acelera por la presencia de una pequeña cantidad de estaño gris, que puede moverse con el polvo del ambiente. Esto hace que una vez que un elemento en un recinto se deteriora convirtiéndose en estaño

gris, éste se transmita rápidamente entre los restantes por lo que antiguamente cuando el fenómeno era conocido pero no su interpretación termodinámica, éste se interpretaba como una enfermedad denominada la "peste del estaño", dándosele incluso una interpretación diabólica cuando el fenómeno ocurría en un recinto religioso como por ejemplo en los tubos de órgano de una catedral.

Este fenómeno lo sufrieron las tropas de Napoleón cuando invadió Rusia en 1812 ya que los botones de sus abrigos eran hechos de estaño por lo que se deterioraban fácilmente en el frío invierno ruso. A este fenómeno también se le atribuye buena parte del fracaso de la expedición de Robert Scott en 1912 a la Antártida quien falleció con varios de sus compañeros en su regreso al campamento base después de haber alcanzado el polo sur y comprobar que el noruego Roald Amundsen se les había adelantado por sólo unas semanas, siendo éste el primer hombre en alcanzar dicho punto. Los detalles de la expedición, conocidos al encontrarse el diario que Scott mantuvo escribiendo hasta poco antes de su muerte, permitieron conocer que en el regreso a su base se quedaron sin combustible para calentarse ya que éste se había derramado por el deterioro de las latas en que lo almacenaban al estar soldadas con estaño.

La enfermedad del estaño puede minimizarse y la temperatura de transición disminuirse utilizando aleaciones de estaño con otros metales. Durante muchos años se ha utilizado en la soldadura como por ejemplo la realizada en dispositivos electrónicos una aleación de estaño y plomo. Sin embargo esto genera en el medio ambiente problemas con los residuos cada vez más abundantes, por lo que recientemente se ha incrementado la investigación en la búsqueda de elementos de soldadura alternativos más respetuosos con el medio ambiente.



Las transiciones, estructura y diversas utilidades del estaño fueron ampliamente estudiadas por Ernest Julius Cohen (1869-1944) profesor de la Universidad de Utrech, que realizó grandes esfuerzos por reestablecer relaciones amistosas entre científicos de países separados por las guerras principalmente en los años posteriores a la primera guerra mundial. Lamentablemente su reconocido pacifismo no le evitó morir en la cámara de gas de Auschwitz en 1944, tras haber sido encarcelado con otros muchos judíos holandeses.

Capítulo 10

Conducción del calor

10.1 Objetivos

- Comprender la aplicación de la ley de Fourier en diversas situaciones.
- Analizar el flujo de calor en distintos cuerpos dependiendo de su geometría.
- Comprender la aplicación de la ley de Stefan Boltzmann.
- Comprender la aplicabilidad conjunta de la ley del enfriamiento de Newton y la ley de Fourier para aplicarla a problemas en los que se den los mecanismos de conducción del calor y radiación.

10.2 Problemas

- 10-1) Supongamos una pared que está constituida por dos materiales de diferente conductividad térmica k_1 y k_2 , el primero de espesor x_1 y el segundo de espesor x_2 . Sean T_1 y T_2 las temperaturas a ambos lados de la pared. ¿Cual es el flujo de calor a través de la misma?. Evaluar la relación entre el flujo de calor si se sustituye un vidrio plano de una ventana de 6 mm de espesor, por dos vidrios de 3 mm cada uno, separados por 3 mm de aire. En este caso el aire puede considerarse como un cuerpo estático suponiendo que el calor que fluye a través del mismo obedece a la ley de Fourier. $k[\text{vidrio}] = 75\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, $k[\text{aire}] = 2.5\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
-

**Método: Calcular los flujos en ambos casos y aplicar la ley de las proporcionalidades*

- Sea T_i la temperatura en la separación de las dos superficies. El flujo de calor a través de la primera pared será

$$\phi_1 = -k_1 \frac{T_i - T_1}{\Delta x_1} A \quad (10.1)$$

mientras que a través de la segunda

$$\phi_2 = -k_2 \frac{T_2 - T_i}{\Delta x_2} A \quad (10.2)$$

En régimen estacionario ambos flujos son idénticos por lo que

$$\phi = -\frac{T_i - T_1}{\frac{\Delta x_1}{k_1}} A = -\frac{T_2 - T_i}{\frac{\Delta x_2}{k_2}} A \quad (10.3)$$

Aplicando la propiedad de las proporciones $\frac{a}{b} = \frac{c}{d} = \frac{a+c}{b+d}$ llegamos a

$$\phi = -\frac{T_2 - T_1}{\frac{\Delta x_1}{k_1} + \frac{\Delta x_2}{k_2}} A \quad (10.4)$$

- En el caso de que fueran tres las capas de la pared el problema se generalizaría de forma similar dando lugar a

$$\phi = -\frac{T_2 - T_1}{\Delta x_1/k_1 + \Delta x_2/k_2 + \Delta x_3/k_3} A \quad (10.5)$$

que para compararlo con el flujo en el caso de que hubiera sólo una capa pondríamos

$$\phi' = -\frac{T_2 - T_1}{\Delta x/k_1} A \quad (10.6)$$

La relación entre ambos flujos está dada por

$$\frac{\phi'}{\phi} = \frac{\Delta x_1/k_1 + \Delta x_2/k_2 + \Delta x_3/k_3}{\Delta x/k_1} \quad (10.7)$$

- En el problema que nos ocupa como $k_1 = k_3$ y $\Delta x_1 = \Delta x_3 = 1/2 \Delta x$ llegamos a que

$$\frac{\phi'}{\phi} = 1 + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} = 1 + \frac{75 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}}{2.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 31 \quad (10.8)$$

el flujo de calor sería 31 veces mayor en el caso de que la ventana tuviese un único cristal.

-
- 10-2) El crecimiento de la capa de hielo al descender la temperatura es un factor relevante en la navegación por los lagos y ríos de las regiones nórdicas. Evaluar la variación con el tiempo de la capa de hielo en la superficie de un lago en el que la temperatura ambiente cae bruscamente de $0^\circ C$ a $-20^\circ C$. Conductividad térmica del hielo $k = 2.2 W m^{-1} K^{-1}$, calor latente de fusión del agua $l_f = 80 cal g^{-1}$ y densidad del hielo $\rho = 0.971 g cm^{-3}$. (Despreciar el efecto de la variación de la presión con la profundidad).
-

Considerar el flujo de calor cuando se forma una capa infinitesimal de hielo e integrar la expresión sobre un intervalo de tiempo finito.

- Supongamos que sobre el estanque se encuentra una capa de hielo de espesor h . Si consideramos que su espesor aumenta una cantidad dh , la masa de agua congelada será

$$dm = \rho A dh \quad (10.9)$$

donde ρ es la densidad del hielo y A la superficie del estanque.

- El calor cedido por dicha masa al congelarse será

$$\delta Q = l_f dm = l_f \rho A dh \quad (10.10)$$

donde l_f es el calor latente de fusión.

- Por tanto el flujo de calor a través de la superficie del estanque deberá ser

$$\dot{Q} = l_f \rho A \frac{dh}{dt} \quad (10.11)$$

- Ahora bien la ley de Fourier nos permite poner

$$\dot{Q} = -k \frac{T_e - T_i}{h} A \quad (10.12)$$

donde k es la conductividad térmica del hielo y T_e y T_i denotan la temperatura en el exterior y en la interfase líquido sólido respectivamente. Por tanto igualando ambas expresiones llegamos a

$$l_f \rho A \frac{dh}{dt} = -k \frac{T_e - T_i}{h} A \quad (10.13)$$

Una ecuación que podemos integrar de la forma

$$\int_0^t h \frac{dh}{dt} dt = - \int_0^t k \frac{T_e - T_i}{l_f \rho} dt \quad (10.14)$$

que conduce a

$$h(t) = \sqrt{2k \frac{T_i - T_e}{l_f \rho} t} \quad (10.15)$$

es decir que el crecimiento de la capa de hielo es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

- Numéricamente con los datos aportados por el problema

$$k = 2.2 J m^{-1} s^{-1} K^{-1}$$

$$l_f = 80 cal g^{-1} \times 4.18 J cal^{-1} \times 10^3 g kg^{-1} = 3.344 \times 10^5 J kg^{-1}$$

$$\rho = 1000 kg m^{-3}$$

$$h(t) = \sqrt{2 \times 2.2 \times J m^{-1} s^{-1} K^{-1} \frac{20 K}{3.344 \times 10^5 J kg^{-1} \times 1000 kg m^{-3} t}}$$

que nos ofrece un valor de

$$h(t) = \left(5.13 \times 10^{-4} m s^{\frac{1}{2}} \right) \sqrt{t} \quad (10.16)$$

El efecto del crecimiento de la capa de hielo en los mares polares sobre la navegación tuvo su punto culminante en la epopeya de la expedición de 1914-1916 de Ernest Shackleton, quienes en su intento de ser los primeros en cruzar la Antártida, vieron como su barco, "El Endurance" era atrapado por el hielo, hundiéndose posteriormente por la presión de éste. Shackleton y sus hombres se dejaron arrastrar sobre bancos de hielo, y consiguieron llegar en dos botes a la Isla Elefante, un lugar inhóspito y deshabitado desde donde Shackleton navegó con seis hombres en uno de los botes más de mil quinientos kilómetros hasta la isla de San Pedro en las Georgia del Sur, una travesía de 16 días soportando un temporal en las embravecidas aguas del Atlántico Sur. Una vez en la isla, arribaron por el lado contrario al que se encontraba la estación ballenera, por lo que con dos de sus hombres hubo de cruzar las nevadas cumbres de la isla en una travesía de 36 horas sin descanso. Finalmente y no sin severos contratiempos Shackleton consiguió rescatar a los 28 componentes de su expedición sanos y salvos. Paradójicamente después de haber sobrevivido durante dos años en los hielos y mares antárticos muchos de ellos perecieron en las trincheras europeas en la Primera Guerra Mundial, iniciada antes de su partida y que aún no había terminado a su regreso. Shackleton regresó a la Antártida al mando de otra expedición falleciendo de un ataque al corazón durante la misma el 4 de Enero de 1922.

-
- 10-3) Calcular el flujo de calor a través de las paredes de un tubo cilíndrico de acero de diámetro interior $r_1 = 2\text{ cm}$ y exterior $r_2 = 2.5\text{ cm}$ cuyo interior se mantiene a una temperatura $T_1 = 100^\circ\text{C}$ y su exterior a una temperatura $T_2 = 25^\circ\text{C}$. (Conductividad térmica del acero $k = 16.3\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
-

**Método: Calcular el flujo integrando la ley de Fourier y considerando que el sistema tiene simetría radial y que el flujo a través de cualquier superficie concéntrica con la superficie interior es constante.*

- Sea dA un elemento infinitesimal de superficie en el interior de las paredes del cilindro a un radio r perpendicular a éste. El flujo de calor a través de dicha superficie está dado por

$$d\Phi = -k \frac{\partial T}{\partial r} dA \quad (10.17)$$

- Si consideramos un cilindro a un radio r de longitud l , el flujo de calor a través de dicho cilindro, supuesta la temperatura interior y exterior uniforme a lo largo de l está dado por

$$\Phi = -k \frac{\partial T}{\partial r} 2\pi r l \quad (10.18)$$

La ecuación anterior podemos escribirla de la forma

$$\frac{1}{r} \Phi = -k 2\pi l \frac{\partial T}{\partial r} \quad (10.19)$$

que podemos integrar entre los límites r_1 y r_2 radio interior y exterior respectivamente.

$$\int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{r} \Phi dr = - \int_{r_1}^{r_2} k 2\pi l \frac{\partial T}{\partial r} dr \quad (10.20)$$

- Teniendo en cuenta que en régimen estacionario el flujo a través del cilindro es independiente de r , la expresión anterior queda de la forma

$$\Phi \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) = -k 2\pi l (T_2 - T_1) \quad (10.21)$$

de donde

$$\Phi = \frac{-k 2\pi l (T_2 - T_1)}{\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)} \quad (10.22)$$

- En nuestro caso $T_2 - T_1 = 75\text{ K}$; $r_2 = 2.5 \times 10^{-2}\text{ m}$; $r_1 = 2 \times 10^{-2}\text{ m}$; $k = 16.3\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, por lo que sustituyendo numéricamente llegamos a

$$\frac{\Phi}{l} = -8.3 \times 10^5\text{ Wm}^{-1} \quad (10.23)$$

es decir, se pierden $8.3 \times 10^5\text{ W}$ por cada metro de tubería.

-
- 10-4) Supongamos un cilindro de radio interior r_1 y radio exterior r_2 de manera la temperatura en el interior es T_1 y el exterior del cilindro está en contacto con un fluido a temperatura T_a , y sea h el coeficiente de convección entre el cilindro y el fluido. Calcular el flujo de calor.
-

**Método: Calcular el flujo de calor del cilindro hasta la atmósfera utilizando la ley del enfriamiento de Newton y el flujo de calor desde el interior al exterior. Ambos flujos son iguales*

- En este caso en régimen estacionario, el flujo de calor que atraviesa la superficie exterior es el mismo que el que es intercambiado con el fluido.
- Según la ley del enfriamiento de Newton este flujo podemos calcularlo como

$$\Phi_a = h(T_2 - T_a)2\pi r_2 l \quad (10.24)$$

donde el término $2\pi r_2 l$ representa la superficie de contacto entre el fluido y el cilindro.

- Por el resultado del problema anterior tenemos pues

$$\Phi = \frac{-k2\pi l (T_2 - T_1)}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} = h(T_2 - T_a)2\pi r_2 l \quad (10.25)$$

que podemos ponerlo de la forma

$$\Phi = \frac{-2\pi l (T_2 - T_1)}{\frac{1}{k} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} = \frac{(T_2 - T_a)2\pi l}{\frac{1}{hr_2}} \quad (10.26)$$

que aplicando la ley de las proporciones ($\frac{a}{b} = \frac{c}{d} = \frac{a+c}{b+d}$) conduce a

$$\Phi = \frac{2\pi l (T_1 - T_a)}{\frac{1}{k} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{1}{hr_2}} \quad (10.27)$$

que sólo depende de la temperatura en el interior T_1 , y la del fluido exterior T_a pero no de la temperatura en la superficie exterior T_2 .

- Si suponemos fijo el radio interior, así como las temperaturas exterior e interior, la dependencia del flujo con el radio exterior r_2 está dada por una función no lineal de la que podemos calcular el valor mínimo evaluando

$$\frac{d}{dr_2}(\Phi) = \frac{d}{dr_2} \left(\frac{2\pi l (T_1 - T_a)}{\frac{1}{k} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{1}{hr_2}} \right) = -2\pi l \frac{T_1 - T_a}{\left(\frac{1}{k} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{1}{hr_2} \right)^2} \left(\frac{1}{kr_2} - \frac{1}{hr_2^2} \right)$$

- Dicho valor mínimo corresponde pues a

$$\left(\frac{1}{kr_2} - \frac{1}{hr_2^2} \right) = 0 \quad (10.28)$$

que admite la solución

$$r_2 = \frac{k}{h} \quad (10.29)$$

es decir el flujo es mínimo cuando el radio exterior es igual al cociente entre la conductividad térmica y el coeficiente de convección.

- Suele ocurrir que por el interior del cilindro circula asimismo un fluido a temperatura T_i y denotemos entonces por h_1 al coeficiente de convección con dicho fluido y por h_2 al coeficiente de convección con el fluido externo.
- En este caso el flujo de calor entre el fluido interno y el cilindro viene determinado por

$$\Phi_i = -h_1(T_1 - T_i)2\pi r_1 l \quad (10.30)$$

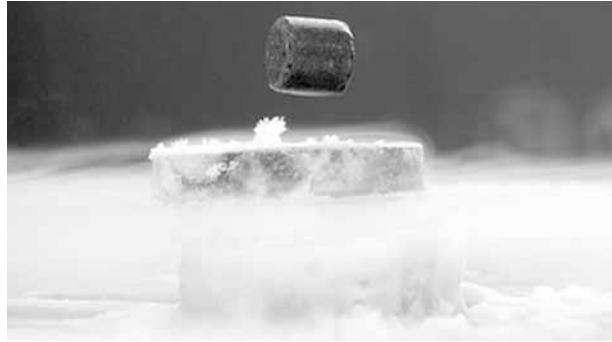
donde el signo negativo establece el convenio de que el flujo es positivo si tiene lugar hacia afuera, en la dirección radial del cilindro.

- En este caso, en régimen estacionario, el flujo del fluido interior al cilindro, a través del cilindro y del cilindro al exterior son el mismo, de manera que podemos poner

$$\Phi = \frac{-(T_1 - T_i)2\pi l}{\frac{1}{h_1 r_1}} = \frac{-2\pi l (T_2 - T_1)}{\frac{1}{k} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)} = \frac{(T_2 - T_a)2\pi l}{\frac{1}{h_2 r_2}} \quad (10.31)$$

de manera que aplicando la ley de las proporciones llegamos a:

$$\Phi = \frac{2\pi l (T_i - T_a)}{\frac{1}{k} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) + \frac{1}{h_1 r_1} + \frac{1}{h_2 r_2}} \quad (10.32)$$



-
- 10-5) **Determinar la temperatura de un satélite artificial en la órbita terrestre suponiendo que se comporta como un cuerpo negro, y considerando el sol como un cuerpo negro esférico de radio $R = 6.96 \times 10^8 m$ cuya temperatura en la superficie es de $T_o \approx 6000 K$ [radio medio de la órbita terrestre $d = 1.49 \times 10^{11} m$]**
-

**Método: Considerar que la energía emitida por el sol se distribuye en una esfera de radio la órbita terrestre y evaluar la fracción incidente sobre la superficie de un objeto situado sobre la misma.*

- La energía emitida por el sol por unidad de tiempo y superficie es:

$$\mathcal{R} = \sigma T_o^4 \quad (10.33)$$

por lo que la energía total emitida por el sol por unidad de tiempo en todas direcciones es

$$\mathcal{E}_{sol} = 4\pi R^2 \sigma T_o^4 \quad (10.34)$$

- La energía emitida por el satélite que se encuentra en régimen estacionario a una temperatura T_e estará dada por

$$\mathcal{E}_{sat} = 4\pi r^2 \sigma T_e^4 \quad (10.35)$$

- La fracción de energía emitida por el sol que es absorbida por el satélite ($\mathcal{H}_{sat}$) está dada por la fracción de superficie que ocupa el satélite en una esfera de radio la distancia del satélite al sol

$$\mathcal{H}_{sat} = 4\pi R^2 \sigma T_o^4 \frac{\pi r^2}{4\pi d^2} \quad (10.36)$$

- En estado estacionario la energía absorbida por el satélite es igual a la emitida ($\mathcal{E}_{sat} = \mathcal{H}_{sat}$) de forma que

$$4\pi r^2 \sigma T_e^4 = 4\pi R^2 \sigma T_o^4 \frac{\pi r^2}{4\pi d^2} \quad (10.37)$$

$$T_e = T_o \sqrt{\left(\frac{R}{2d}\right)} \quad (10.38)$$

que numéricamente nos ofrece:

$$T_e = 6000 K \sqrt{\left(\frac{6.96 \times 10^8 m}{2 \times 1.49 \times 10^{11} m}\right)} = 289 K \quad (10.39)$$

- **Ejercicio adicional:**

- Calcular la constante solar, es decir la energía proveniente del sol que incide sobre la tierra por unidad de tiempo y superficie.

-
- 10-6) Un componente de un criostato está formado por un recipiente cilíndrico que contiene helio líquido en su punto de ebullición normal a 4.2 K . Rodeando al mismo se encuentra otro recipiente cuyas paredes se mantienen a la temperatura de ebullición normal del nitrógeno (77.3 K) habiéndose hecho vacío en el espacio intermedio. Suponiendo que la superficie de ambos cilindros se comporta como un cuerpo negro, determinar las pérdidas de helio por unidad de tiempo por evaporación debido al suministro de calor por radiación. [Altura del criostato $h=10\text{ cm}$, diámetro $d=6\text{ cm}$, calor latente de vaporización del helio $l_v = 5.0\text{ cal/g}$]
-

**Método: Evaluar el flujo de calor utilizando la ley de Stefan-Boltzmann*

- El calor absorbido por unidad de tiempo por el helio por radiación de las paredes exteriores $\dot{Q}$ es igual a:

$$\dot{Q} = \sigma(T_{N_2}^4 - T_{He}^4)A \quad (10.40)$$

siendo A la superficie y T_{N_2} y T_{He} las temperaturas respectivas del nitrógeno y helio en ebullición.

- Por tanto la pérdida de masa del helio por evaporación por unidad de tiempo $\dot{m}$ será igual a

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}}{l_v} \quad (10.41)$$

donde l_v es el calor latente de vaporización del helio.

- La superficie del recipiente está dada por

$$A = \pi h d + 2 \times \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (10.42)$$

donde d es el diámetro del cilindro y h es su altura.

- Las pérdidas de helio pueden evaluarse pues como

$$\dot{m} = \frac{\sigma(T_{N_2}^4 - T_{He}^4)}{l_v} A \quad (10.43)$$

Con los datos del problema

$$A = 3.1416 \times 10 \times 10^{-2} \times 6 \times 10^{-2} + 2 \times 3.1416 \left(\frac{6 \times 10^{-2}}{2}\right)^2 = 2.45 \times 10^{-2} \text{ m}^2$$

$$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} J s^{-1} m^{-2} K^{-4}$$

$$l_v = 5.0 \text{ cal } g^{-1} \times 4.18 J \text{ cal}^{-1} = 20.9 J g^{-1}$$

$$T_{N_2}^4 - T_{He}^4 = 77^4 - 4.2^4 = 3.5 \times 10^7 K^4$$

- Sustituyendo numéricamente

$$\dot{m} = \frac{5.67 \times 10^{-8} J s^{-1} m^{-2} K^{-4} \times 3.5 \times 10^7 K^4}{20.9 J g^{-1}} 2.45 \times 10^{-2} m^2 = 2.33 \times 10^{-3} g s^{-1}$$

es decir se pierden $\dot{m} = 8.4$ gramos de helio por cada hora.



La determinación numérica de la conducción del calor está basada en los trabajos del francés Joseph Fourier (1768-1830) quien publicó en 1822 su teoría analítica del calor. Las herramientas matemáticas utilizadas han dado lugar a una rama de las matemáticas de amplia aplicación. Algunos autores citan también a Fourier como el primero en intuir en un ensayo publicado en 1827 el posible calentamiento de la atmósfera debido a la presencia de gases en la misma, un efecto posteriormente conocido como efecto invernadero y que es la base sobre las teorías actuales sobre el cambio climático.

- 10-7) El gradiente geotérmico de la tierra, es decir la variación de la temperatura con la profundidad en las proximidades de la superficie es de 1 K cada 33 m . Suponiendo que dicho gradiente es consecuencia de la generación de calor de forma uniforme en el interior de la tierra, calcular el calor generado por unidad de masa y unidad de tiempo asumiendo que la tierra es una esfera homogénea de densidad $\rho = 5.5\text{ g cm}^{-3}$ y conductividad térmica $k = 2.5\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ con un radio $r = 6378\text{ km}$. ¿Cuál sería la temperatura en la superficie suponiendo que no existiera aportación externa de energía proveniente del sol? ¿Cuál sería la temperatura a 10 km de profundidad?

**Método: Considerar el flujo hacia el exterior considerando el término del calor generado en cada elemento de volumen e integrar la ecuación resultante en coordenadas esféricas. Para evaluar la temperatura en la superficie considerar que todo el calor generado es emitido en forma de radiación y relacionarlo con la temperatura en la superficie mediante la ley de Stefan Boltmann. Para calcular la temperatura en el interior integrar la expresión del gradiente geotérmico.*

- Para calcular la temperatura en el centro de la esfera y por tanto el gradiente geotérmico tenemos en cuenta que la disminución de la energía por unidad de tiempo en cualquier volumen V interior a la tierra es igual al flujo de energía que sale por la superficie del mismo. Por una parte siguiendo el desarrollo teórico utilizado en la deducción de la ecuación de Fourier este flujo está dado por la expresión

$$\phi = - \int_V k \nabla^2 T dV \quad (10.44)$$

donde $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$. Por otra parte dicho flujo de calor corresponde a la disminución de energía consecuencia de la variación de temperatura de cada elemento de volumen más el calor generado en el mismo. En estado estacionario la variación de temperatura con el tiempo es cero y esta disminución de energía corresponde al calor generado que podemos ponerlo como el calor generado en cada elemento infinitesimal de volumen integrado sobre todo el volumen considerado.

$$\phi = \int_V \rho \dot{q} dV \quad (10.45)$$

Por $\dot{q}$ hemos denotado el calor generado en el interior de la tierra por unidad de masa y unidad de tiempo, $\rho dV = dm$ corresponde a la masa de un elemento infinitesimal de volumen dV , siendo ρ la densidad.

- Igualando ambas expresiones del flujo llegamos a

$$\int_V \rho \dot{q} dV = - \int_V k \nabla^2 T dV \quad (10.46)$$

Como esta relación debe verificarse para cualquier volumen V se tiene que los integrandos son iguales y por tanto

$$\rho\dot{q} = -k\nabla^2 T \quad (10.47)$$

- Como el problema tiene simetría esférica y T sólo depende de r podemos poner utilizando coordenadas esféricas

$$\nabla^2 T = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) \quad (10.48)$$

que conduce a

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) = -\frac{\rho\dot{q}}{k} \quad (10.49)$$

que podemos integrar escribiendo

$$\int_0^r \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) dr = - \int_0^r \frac{\rho\dot{q}}{k} r^2 dr \quad (10.50)$$

lo que lleva a

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{1}{3} \frac{\rho\dot{q}}{k} r \quad (10.51)$$

que representa el gradiente geotérmico o variación de la temperatura con la profundidad en el interior de la tierra, de donde deducimos que el calor generado en el interior de la misma por unidad de masa está dado por

$$\dot{q} = -\frac{3k}{r\rho} \frac{dT}{dr} \quad (10.52)$$

- Para calcular la temperatura en la superficie hemos de suponer que en estado estacionario el calor generado en el interior de la tierra por unidad de tiempo es igual al perdido por ésta desde la superficie por radiación. El calor generado puede ponerse como el calor generado en cada elemento infinitesimal de masa integrado sobre toda la esfera, y el calor perdido por radiación como la suma del calor perdido en cada elemento de superficie, es decir

$$\int_V \rho\dot{q} dV = \int_{\Omega} \sigma T_s^4 d\Omega \quad (10.53)$$

donde la primera integral corresponde a una integral de volumen sobre toda la esfera y la segunda a una integral de superficie sobre ésta y donde T_s denota la temperatura en su superficie.

- La expresión (10.53) conduce a

$$\rho\dot{q} \int_V dV = \sigma T_s^4 \int_{\Omega} d\Omega \quad (10.54)$$

que nos lleva a

$$\rho\dot{q} \frac{4}{3} \pi r^3 = \sigma T_s^4 4\pi r^2 \quad (10.55)$$

de donde deducimos que la temperatura en la superficie está dada por

$$T_s = \left(\frac{1}{3} \frac{\rho \dot{q} r}{\sigma} \right)^{1/4} \quad (10.56)$$

- La temperatura en función de la profundidad podemos calcularla integrando (8.63) desde la superficie r hasta una profundidad z , $r_1 = r - z$

$$\int_r^{r-z} \frac{dT}{dr} dr = - \int_r^{r-z} \frac{1}{3} \frac{\rho \dot{q}}{k} r dr \quad (10.57)$$

lo que nos lleva a

$$T(r_1) = T(r) - \frac{1}{6} \frac{\rho \dot{q}}{k} ((r - z)^2 - r^2) \quad (10.58)$$

- Numéricamente en nuestro caso

$$\rho = 5.5 \text{ g cm}^{-3} \times 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3} = 5.5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

$$k = 2.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{dT}{dr} = -0.03 \text{ K m}^{-1}$$

- El calor generado internamente (10.52)

$$\dot{q} = - \frac{3 \times 2.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}}{6378 \times 10^3 \text{ m} \times 5.5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}} (-0.03 \text{ K m}^{-1}) = 6.4141 \times 10^{-12} \text{ W kg}^{-1}$$

- Temperatura en la superficie asumiendo única fuente el calor interno (10.56)

$$T = \left(\frac{1}{3} \frac{5.5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 6.4141 \times 10^{-12} \text{ W kg}^{-1} \times 6378 \times 10^3 \text{ m}}{5.67 \times 10^{-8} \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-4}} \right)^{1/4} = 34 \text{ K}$$

- Temperatura a 10 km de profundidad (10.58)

$$T(0) = 34 \text{ K} + \frac{1}{6} \frac{5.5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 6.4141 \times 10^{-12} \text{ W kg}^{-1}}{2.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}} \times \\ \times \left((6378 \times 10^3)^2 - (6368 \times 10^3)^2 \right) = 333 \text{ K}$$

